

**ALKYLATED AMINOALKYL PIPERAZINE SURFACTANT AND UTILIZATION THEREOF IN PHOTORESIST DEVELOPER****Publication number:** JP2001175005**Publication date:** 2001-06-29**Inventor:** LASSILA KEVIN RODNEY; CARR RICHARD V C;  
MINNICH KRISTEN ELAINE**Applicant:** AIR PROD & CHEM**Classification:****- international:** C11D1/40; C11D3/20; C11D3/26; C11D17/08;  
G03F7/32; H01L21/027; H01L21/304; C11D1/38;  
C11D3/20; C11D3/26; C11D17/08; G03F7/32;  
H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/32; C11D1/40; C11D3/20;  
C11D17/08; H01L21/027**- European:** G03F7/32A**Application number:** JP20000312305 20001012**Priority number(s):** US19990416429 19991012; US20000484001 20000118**Also published as:**

EP1093023 (A1)



CN1497359 (A)



CN1248055C (C)

**Report a data error here****Abstract of JP2001175005**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aqueous composition capable of decreasing equilibrium and dynamic surface tension, particularly a composition for coating materials, inks, storage liquids, adhesives, fertilizer and photoresist development/electronics cleaning. **SOLUTION:** An alkylated amino alkyl piperazine compound expressed in formula I is blended by the quantity enough to decrease the surface tension. (In the formula, one of R1 and R2 represents a 5-14C alkyl or cycloalkyl group and the remainder represents H or both of R1 and R2 represent a 5-8C alkyl group and (n)/represents 2 or 3.).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**ALKYLATED AMINOALKYL PIPERAZINE SURFACTANT AND UTILIZATION THEREOF IN PHOTORESIST DEVELOPER****Publication number:** JP2001175005**Publication date:** 2001-06-29**Inventor:** LASSILA KEVIN RODNEY; CARR RICHARD V C;  
MINNICH KRISTEN ELAINE**Applicant:** AIR PROD & CHEM**Classification:****- international:** *C11D1/40; C11D3/20; C11D3/26; C11D17/08;  
G03F7/32; H01L21/027; H01L21/304; C11D1/38;  
C11D3/20; C11D3/26; C11D17/08; G03F7/32;  
H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/32; C11D1/40; C11D3/20;  
C11D17/08; H01L21/027***- European:** G03F7/32A**Application number:** JP20000312305 20001012**Priority number(s):** US19990416429 19991012; US20000484001 20000118**Also published as:**

EP1093023 (A1)



CN1497359 (A)



CN1248055C (C)

**Report a data error here****Abstract of JP2001175005**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aqueous composition capable of decreasing equilibrium and dynamic surface tension, particularly a composition for coating materials, inks, storage liquids, adhesives, fertilizer and photoresist development/electronics cleaning. **SOLUTION:** An alkylated amino alkyl piperazine compound expressed in formula I is blended by the quantity enough to decrease the surface tension. (In the formula, one of R1 and R2 represents a 5-14C alkyl or cycloalkyl group and the remainder represents H or both of R1 and R2 represent a 5-8C alkyl group and (n)/represents 2 or 3.).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-175005

(P2001-175005A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F	7/32	G 0 3 F	7/32
C 1 1 D	1/40	C 1 1 D	1/40
	3/20		3/20
	3/26		3/26
	17/08		17/08
審査請求 有 請求項の数21 O L 外国語出願 (全 55 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-312305(P2000-312305)	(71) 出願人	591035368
(22) 出願日	平成12年10月12日 (2000. 10. 12)		エアー・プロダクツ、アンド、ケミカル ス、インコーポレーテッド AIR PRODUCTS AND CH EMICALS INCORPORATE D アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル バニア州、アレントウン、ハミルトン、ブ ールバード、7201
(31) 優先権主張番号	0 9 / 4 1 6 4 2 9	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成11年10月12日 (1999. 10. 12)		弁理士 石田 敬 (外4名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	0 9 / 4 8 4 0 0 1		
(32) 優先日	平成12年1月18日 (2000. 1. 18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

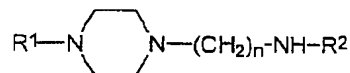
(54) 【発明の名称】 アルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤およびフォトレジスト現像剤におけるその

(57) 【要約】 使用

【課題】 本発明は、平衡および動的表面張力を低下させる水性組成物、とくに塗料、インク、貯蔵液、接着剤、ならびに農業用およびフォトレジスト現像用／エレクトロニクス洗浄用の組成物を提供する。

【解決手段】 式

【化1】

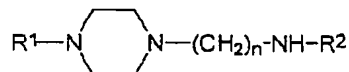


(ここで $R^1$  および $R^2$  の1つはC5～C14のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りはHであるか、または $R^1$  および $R^2$  の両方がC5～C8のアルキル基であり、そしてnは2もしくは3である。) で表わされるアルキル化したアミノアルキルピペラジン化合物を表面張力を低下させる量で配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面活性剤を含有する水性フォトレジスト現像剤組成物において、界面活性剤として、式

【化 1】



(ここで、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 つは C 5 ~ C 1 4 のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りは H であるか、または  $R^1$  および  $R^2$  の両方が C 5 ~ C 8 のアルキル基であり、そして  $n$  は 2 もしくは 3 である。) で表わされるアルキル化したアミノアルキルピペラジン化合物を使用することを特徴とする現像剤組成物。

【請求項 2】  $R^1$  および  $R^2$  の 1 つが C 5 ~ C 1 4 のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りが H である請求項 1 記載の現像剤組成物。

【請求項 3】  $R^1$  および  $R^2$  の 1 つが C 6 ~ C 8 のアルキル基であり、残りが H である請求項 1 記載の現像剤組成物。

【請求項 4】  $R^1$  および  $R^2$  の両方が C 5 ~ C 8 のアルキル基である請求項 1 記載の現像剤組成物。

【請求項 5】  $n$  が 2 である請求項 1 記載の現像剤組成物。

【請求項 6】  $n$  が 2 である請求項 3 記載の現像剤組成物。

【請求項 7】 アルキル化したアミノエチルピペラジンが、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソブチルケトンのモルアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソブチルケトンのジアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルアミルケトンのモノアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルアミルケトンのジアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソアミルケトンのモノアルキル化生成物、またはアミノエチルピペラジンおよびメチルイソアミルケトンのジアルキル化生成物である請求項 1 記載の現像剤組成物。

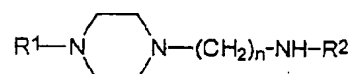
【請求項 8】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 1 記載の現像剤組成物。

【請求項 9】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 3 記載の現像剤組成物。

【請求項 10】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 7 記載の現像剤組成物。

【請求項 11】 フォトレジスト表面に、表面張力を減少させる量の界面活性剤を含有する現像剤溶液を付着させることにより、露光後にフォトレジストを現像する方法において、界面活性剤として、式

【化 2】



(ここで、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 つは C 5 ~ C 1 4 のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りは H であるか、または  $R^1$  および  $R^2$  の両方が C 5 ~ C 8 のアルキル基であり、そして  $n$  は 2 もしくは 3 である。) で表わされるアルキル化したアミノアルキルピペラジン化合物を使用することを特徴とする現像方法。

【請求項 12】  $R^1$  および  $R^2$  の 1 つが C 5 ~ C 1 4 のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りが H である請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】  $R^1$  および  $R^2$  の 1 つが、C 6 ~ C 8 のアルキル基であり、残りが H である請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】  $R^1$  および  $R^2$  の両方が C 5 ~ C 8 のアルキル基である請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】  $n$  が 2 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】  $n$  が 2 である請求項 3 記載の方法。

【請求項 17】 アルキル化したアミノエチルピペラジンが、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソブチルケトンのモルアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソブチルケトンのジアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルアミルケトンのモノアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルアミルケトンのジアルキル化生成物、アミノエチルピペラジンおよびメチルイソアミルケトンのモノアルキル化生成物、またはアミノエチルピペラジンおよびメチルイソアミルケトンのジアルキル化生成物である請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 1 記載の方法。

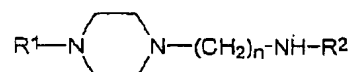
【請求項 19】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 3 記載の方法。

【請求項 20】 テトラメチルアンモニウム水酸化物を含有する請求項 7 記載の方法。

【請求項 21】 水中に次の成分、  
テトラメチルアンモニウム水酸化物 0. 1 ~ 3 wt%、  
フェノール系化合物 0 ~ 4 wt% ; および  
アルキルアミノアルキルピペラジン 10 ~ 10, 000 ppm

を含む水性エレクトロニクス洗浄組成物であり、アルキルアミノアルキルピペラジン化合物は、式

【化 3】



(ここで、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 つは C 5 ~ 1 4 のアルキルもしくはシクロアルキル基、好ましくは C 6 ~ C 8 のアルキル基であり、残りは H であるか、または  $R^1$  および  $R^2$  の両方が C 5 ~ C 8 のアルキル基であり、そして  $n$  は 2 もしくは 3 である) で表わされることを特徴とする水性エレクトロニクス洗浄組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水にもとづく系（water-based system）において表面張力を減少させるためのアルキル化したアミノアルキルピペラジンの使用、特に、水性のフォトレジスト現像剤およびエレクトロニクス洗浄組成物における湿潤剤としての使用に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】水の表面張力を減少させる能力は水性の（waterborne）塗料（coatings）、インク、接着剤、および農業配合物（agricultural formulations）において非常に重要である。なぜなら、減少された表面張力は、実際の配合物において、高められた基質のぬれ（enhanced substrate wetting）に表現し直す（translate）からである。水にもとづく系において表面張力の減少は、通常、界面活性剤の添加により得られる。界面活性剤の添加から生じる性能の特質は、高められた表面被覆率（surface coverage）、比較的少い欠陥、および比較的均一な分布を含む。平衡表面張力性能は、系が静止している（at rest）ときに、重要である。しかし、動的条件下で表面張力を減少させる能力は、高い表面創出速度（surface creation rates）が利用される使用において非常に重要である。そのような使用は、塗料の吹付け塗り（spraying）、ローラ塗り（rolling）およびはけ塗り（brushing）、もしくは農業配合物の噴霧（spraying）、または高速グラビア印刷もしくはインクジェット印刷を含む。動的（dynamic）表面張力は、基本的な量（quantity）であり、表面張力を減少する界面活性剤の能力のものをさし与え、そしてそのような高速使用条件下でぬれを与える。

【0003】アルキルフェノールもしくはアルコールエトキシラート、およびエチレンオキシド（EO）／プロピレンオキシド（PO）コポリマーのような従来のノニオン界面活性剤は、優れた平衡表面張力性能を有するが、不十分な動的表面張力減少を有すると一般に特徴づけられる。対照的に、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（sodium dialkyl sulfosuccinates）のようなあるアニオン界面活性剤は、良好な動的結果を与えるが、それらは非常に泡立っており、水に仕上げコーティングへの敏感さを添える。泡立ちの問題は半導体製造で用いられる水性フォトレジスト現像剤において特に面倒である。

【0004】半導体製造の需要は、フォトレジスト現像剤配合において、高性能の界面活性剤および湿潤剤の使用を要求した。商品の特徴がもっと小さいサイズに縮み、フォトレジストの基質材料が事実上、もっと脂肪族

になるにつれて（すなわち、比較的低い表面エネルギーを有する）、水性現像剤溶液は、表面張力減少剤とともに処方されている。これらの現像剤に対するもう1つの要求は、それらが泡立つ傾向が少ないことである。これは比較的大きなウェハのサイズへの動きにより強調される。低い気泡生成は、スプレーパドル（spray-puddle）法を用いるときに特に重要である。なぜならフォトレジスト表面にわたり溶液を拡げる間に微小気泡（microbubble）の同伴は欠陥を引起すからである。フォトレジストのぬれを増加させるために過去に使用された界面活性剤は通常、比較的高い気泡生成を導く。たいてい、産業は、たとえば、コントラスト、臨界寸法および鮮鋭度のようなフォトレジスト性能への界面活性剤の効果に焦点を合わせた。基礎をなす基質の洗浄能力は通常の界面活性剤により高められるが、気泡生成はいまだ問題が残る。

【0005】良好な平衡および動的表面張力特性を与え、泡の生成が少なく、取扱いが容易であるように室温で液体であり、塩基性条件下で安定であり、そして水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液（fountain solution）、ならびに農業用およびエレクトロニクス洗浄用配合物に広く受け入れられるであろう界面活性剤の系列（family）に対する必要が存在する。

【0006】塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用配合物およびエレクトロニクス洗浄用組成物、たとえば半導体装置を製造するための水性現像剤溶液のような使用において、平衡および動的表面張力を減少させることの重要さは、この分野でよく理解されている。低い動的表面張力は、水性塗料の使用において非常に重要である。Schwartz, J. の「水性塗料における低動的表面張力の重要性」（“The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings”）（Journal of Coatings Technology）（1992年9月）という論文で、水性塗料の表面張力特性が検討され、さらにそのような塗料の動的表面張力が検討されている。平衡および動的表面張力はいくつかの界面活性剤について評価された。低動的表面張力は、水性塗料において優れた膜形成を得るのに重要なファクタであることが指摘されている。動的な塗料被覆（dynamic coating application）法は、収縮（retraction）、クレータ（crater）および泡立ちのような欠陥を防止するために低動的表面張力の界面活性剤を要求する。

【0007】農業用製品（agricultural products）の効率的な適用も、配合物の動的表面張力特性に大いに依存する。Wirth, W. ; Storp, S. ; Jacobson, W. の「農業用スプレー溶液の葉での保持を制御するメカニズム」（“Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions”）（Pestic. Sci. 33, 411~420頁）（1991）という論文におい

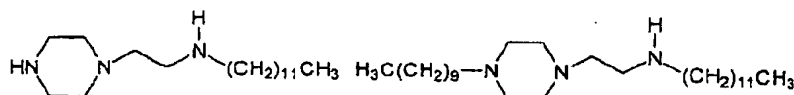
て、農業用配合物の動的張面張力と葉の上に保持されるこれらの配合物の能力との間の関係が検討された。これらの研究者は、配合物の比較的有效な保持は低動的表面張力を示すという、保持値と動的表面張力との間の良好な相関を観察した。

【0008】さらに、低動力表面張力は、「Using Surfactants to Formulate VOC Compliant Waterbased Inks」(Medina, S.W.; Sutovich, M.N. Am. Ink Maker 72 (2), 32~38頁, 1994) という論文において検討されているように高速印刷においても重要である。この論文では、平衡表面張力(ESTs)は、静止したインク系(ink system at rest)のみに関連すると述べられている。しかしEST値は、インクが使用される動的な、高速印刷環境における性能の良好な指標ではない。動的表面張力はもっと適切な特性である。動的測定は、新たに創出されるインク/基質界面に移行し、高速印刷の間中、ぬれを付与する界面活性剤の能力の指標である。

【0009】テトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAH)は、J.R. Sheats およびB.W. Smithにより編集された「Microlithography, Science and Technology」(Marcel Dekker, Inc., 1998, 551~553)によると、フォトレジストを現像するための水性アルカリ溶液において、より抜きの(of choice)化学薬品である。界面活性剤は、水性TMAH溶液に添加され、現像時間およびスカミング(scumming)を減少させ、表面のぬれを改良する。

【0010】米国特許第5,098,478号明細書は、水、顔料、ノニオン界面活性剤およびノニオン活性剤のための可溶化剤を含む水にもとづくインク組成物を開示する。グラビア印刷出版のためのインク組成物における動的表面張力は印刷性の問題が生じないことを確実にするために約25~40 dynes/cmの水準に減少されなければならない。

【0011】米国特許第5,562,726号明細書は、水、溶解された染料および2つのポリエトキシレート置換基を有する3級アミンの水性ジェットインクを開示するが、低動的表面張力はインクジェット印刷に重要



【0018】アルキル化したアミノエチルピペラジン化合物は、ポリウレタン、ポリアミン、およびエポキシ樹脂の合成における触媒として重要であると、この論文で述べられている。それらは、さらに選択溶媒として、そして繊維産業における補助剤として有用であると述べられている。特開平1-38,080号公報は、次の構造の化合物類を開示する。

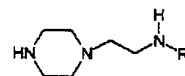
【0019】

である。多くのモノアルキル化したアミノアルキルピペラジン誘導体が報告されているが、これらの物質が界面活性の特性を有することは認識されていなかった。

【0012】米国特許第3,007,929号明細書は、式

【0013】

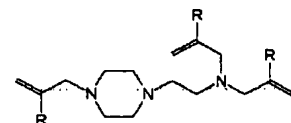
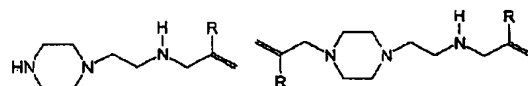
【化4】



【0014】で表わされる化合物(RはC8~C16の直鎖アルキル基である)を開示する。C12およびC14誘導体の水性溶液は、食品容器および台所道具に対する、有効な滅菌および殺菌剤であった。ZagudullinおよびBaimetov [J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 1991, 61, 889~894頁; Zh. Obshch. Khim. 1991, 61, 978~985頁]は、塩化エチル、塩化アリル、塩化メタリルおよびクロロプロペンを用いるアミノエチルピペラジンのアルキル化を報告する。反応条件および用いるアルキル化剤の量に依存して、モノ、ジ、もしくはトリ-アリルおよびメタリル誘導体が生成される:

【0015】

【化5】

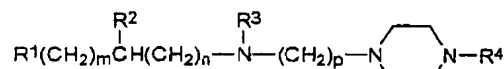


【0016】ここで、RはHもしくはCH<sub>3</sub>である。これらの研究者は、さらに次式の化合物の生成も報告している。

【0017】

【化6】

【化7】



【0020】ここで、R<sup>1</sup>は、C1~C8の直鎖もしくは分枝脂肪族であり得、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、C3~C11の直鎖もしくは分枝脂肪族であり得、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の1つは、HもしくはC1~C2であり、R<sup>4</sup>はHまたは

はC1～C12の直鎖もしくは分枝アルキルであり、mおよびnはそれぞれ0～3の整数( $m+n \leq 3$ )であり、Pは2～13の整数である。特に、1-[3-[4-メチル-1-(3-メチルブチル)ペンチルアミノ]プロピル]ピペラジンが示されている。これらの化合物は中枢神経系統薬品および殺虫剤として開示されている。

【0021】現像剤組成物において、低気泡界面活性剤について述べている文献は、ほとんどない。特開平10-319606号公報は、商業的に入手しうるエチレンオキシド(EO)/プロピレンオキシド(PO)ブロックポリマーが良好なぬれおよび低気泡を与えることを開示する。特開平3-62034号公報は、現像剤組成物における低気泡の良好な界面活性剤として、ポリオキシアルキレンジメチルポリシロキサンを開示する。ポリシロキサンは高pH条件下で再配列もしくは分解することが知られている。

【0022】フォトレジスト現像剤組成物において、アミンの使用についての文献が少しあるが、それらは界面活性剤の使用に関するものではない。米国特許第5,252,436号明細書は、比較的高水準のアミン添加剤(3～30wt%)の使用を開示し、そして米国特許第5,039,595号明細書は、5～50wt%でアミン添加剤を使用する。これらの開示は両方とも、現像剤溶液の大部分の溶媒性状を変えるためにアミンを使用しているように思われる。

【0023】米国特許第4,997,748号明細書は、フォトレジスト現像の間に、スカム生成を減少させ、像の鮮明さを高めるために0.1～10wt%水準の環状窒素化合物を開示する。教示された環状窒素化合物のなかに、環状の尿素1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンがある。窒素化合物は両親媒性ではないので、それらは低濃度で表面張力を低下させそうもなく、それらの利用は表面張力低下よりも他の性質にもとづくようにみえる。1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンは非常に良好な媒体として周知であり、界面活性物質としてではない。

【0024】米国特許第4,828,965号明細書は、0.40～5wt%の濃度で低級アルカノールアミン(1～4の炭素)をアルコールと組み合わせて使用することを開示する。米国特許第4,741,989号明細書は、フォトレジスト中でキノンジアジド光活性化化合物の反応化学を調節するために少量のアミンの使用を開示するが、小さな鎖のアミンのみが使用されており、界面活性アミンは言及されていない。

【0025】米国特許4,628,023号明細書は、現像剤のためのアルカリ源として水溶性アミンを開示する。好適なpH範囲は12.5より大きいので、有機アミンの使用は必然的に高濃度となろう。特開昭61-179651号公報は、表面張力が25～50dyne/cmであるアミン含有現像溶液の使用を開示する。これらの表面

張力は、塩基としてテトラメチルアンモニウム水酸化物を組み合わせて比較的多量の非界面活性アミン(3～5wt%)を用いて得られている。

【0026】

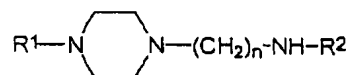
【発明が解決しようとする課題】本発明は、減少した平衡および動的表面張力を有し、有機もしくは無機化合物を含有する、水にもとづく組成物、とくに水性の有機塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用、およびフォトレジスト現像用/エレクトロニクス洗浄用の組成物、を提供するものである。

【0027】

【課題を解決するための手段】上記の組成物は、次式で表わされるアルキル化したアミノアルキルピペラジン化合物を有効量配合することにより得られる。

【0028】

【化8】



【0029】ここで、 $R^1$  および  $R^2$  の1つはC5～C14のアルキルもしくはシクロアルキル基、好ましくはC5～C8のアルキルであり、残りはHであるか、または $R^1$ および $R^2$ の両方がC5～C8のアルキル基であり、そしてnは2もしくは3である。アルキル化したアミノアルキルピペラジンの水性溶液は、23℃の水中で、5wt%以下の濃度で45dynes/cmより小さい動的表面張力、ならびに最大一気泡圧力法による1気泡/秒、を示すのが望ましい。表面張力を測定する最大気泡圧力法は、「Langmuir」1986, 2, 428～432頁に記載されており、引用により組み入れられる。

【0030】「水にもとづく」(“water-based”)、「水性」(“aqueous”)もしくは「水性媒体」(“aqueous medium”)は、本発明の目的で、少なくとも90wt%、好ましくは少なくとも95wt%の水を含む溶媒もしくは液体分散媒体を意味する。明らかに、そして最も好適には、すべてが水の媒体も含まれる。さらに本発明の目的のために、「フォトレジスト現像」(“photoresist developing”)および「エレクトロニクス洗浄」(“electronics cleaning”)は交替可能である。

【0031】さらに、これらのアルキル化したアミノアルキルピペラジン化合物を配合することにより水性組成物の平衡および動的表面張力を低下させる方法が提供される。さらに、表面を水にもとづく組成物で部分的もしくは全部被覆するために、水にもとづく無機もしくは有機化合物含有組成物の塗料を表面に塗る方法が提供され、ここでその組成物は、その水にもとづく組成物の動

的表面張力を減少させるために、上記構造のアルキル化したアミノアルキルピペラジンを有効量含有しており、そしてその水を蒸発させるものである。

【0032】さらに、現像剤組成物の動的表面張力を減少させるために、フォトレジスト表面に、上記構造のアルキル化したアミノアルキルピペラジンを有効量含む、水に基づく現像剤組成物を、付着させることにより、露光後にフォトレジストを現像する方法を提供する。水にもとづく、有効塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用組成物およびエレクトロニクス洗浄組成物における、これらのアルキル化したアミノアルキルピペラジンの使用に関連して、著しい利点があり、これらの利点は、下記のものを含む。

【0033】・水性の、塗料、インク、貯蔵液および農業用組成物を配合する能力であり、その組成物は種々の基質に付着させ得、汚染された低エネルギー表面を含む基質表面に優れたぬれを与える；

・オレンジピールおよび流動／水平化の欠陥のような、被覆もしくは印刷の欠陥を減少させる能力；

・低い揮発性有機含量を有する水性の塗料およびインクを製造する能力であり、これらの界面活性剤を環境上好ましくする；

・高速塗布のできる塗料およびインクを配合する能力；そして

・強く塩基で、高温の環境で優れた動的表面張力特性を保持する組成を配合する能力。

【0034】・良好なぬれと非常に低い気泡を有する、半導体製造産業用の低表面張力、水性エレクトロニクス洗浄および処理溶液（フォトレジスト現像溶液を含む）を配合する能力。

優れた界面活性剤特性と気泡を制御する能力のために、これらの材料は、動的および平衡表面張力の減少、ならびに低気泡が重要である多くの用途で、使用されようである。低気泡が重要である用途は、繊維の染色、繊維の酸性化およびキヤー（kier）煮沸のような、種々の湿式処理繊維操作を含み、そこでは低気泡の特性は特に有利である；さらに、それらは石けん、水にもとづく香水、シャンプー、および種々の洗剤における適用性を有し得、そこでは、同時に実質的に気泡を発生しないのに表面張力を低下させる著しい能力は非常に望まれよう。

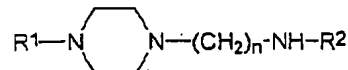
【0035】水性フォトレジスト現像剤配合物でのこれらの物質の使用は、表面張力を低下させ、加えて気泡の

生成を減少させ著しい性能のすべての利点を与える能力のために特に重要であり、極端な条件下でも、フォトレジスト現像用途について良好な対照を保持すると同時にそうである。水性の処理媒体を用いるエレクトロニクス産業での他の適用も、良好な動的ぬれと低気泡から利益をうけるであろう。

【0036】本発明は、式

【0037】

【化9】

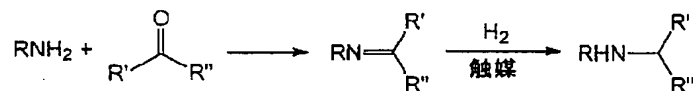


【0038】の化合物（ここで $R^1$  および $R^2$  の1つは $C5 \sim C14$ のアルキルもしくはシクロアルキル基であり、残りはHであるか、または $R^1$  および $R^2$  の両方が $C5 \sim C8$ のアルキル基であり、そしてnは2もしくは3である。）を、有機化合物を含む水性組成物、特に、重合体レジン、有機塩基、除草剤、殺菌剤、殺虫剤もしくは生長調節剤のような有機化合物を含む、塗料、インク、接着剤、農業用およびエレクトロニクス加工組成物における平衡および動的表面張力の低下のために使用することに関する。アルキル化したアミノアルキルピペラジンの水性溶液は、 $23^\circ\text{C}$ の水中で、5wt%以下の濃度で45 dynes/cmより小さい動的表面張力、ならびに最大気泡圧力法による1気泡/秒、を示すのが望ましい。表面張力を測定する最大気泡圧力法は、「Langmuir」1986, 2, 428~432頁に記載されており、引用により組み入れられる。

【0039】本発明の1つの態様において、上述の式のアルキル化したアミノアルキルピペラジンは、実質的に気泡を発生させないのに、平衡および動的表面張力を減少させる優れた能力を示す。これらの物質は定着した方法を用いて、親のアミノアルキルピペラジンをアルデヒドおよびケトンで還元的アルキル化することにより製造されうる。製造の本質的な態様は、アミノアルキルピペラジンと、アルデヒドもしくはケトンとの反応は、イミンもしくはエナミン中間体をつくり、ついでそれが適切な水素化反応触媒の存在下で水素と反応して、対応する飽和誘導体を生成する：

【0040】

【化10】



【0041】イミンもしくはエナミン誘導体は、予め生成されるか、その場で製造されうる。還元的アルキル化工程は、これらの物質の製造のためのえりぬきの方法であるが、その生成物は、アミノアルキルピペラジンのア

ルキルハライドとの反応によっても製造されうる。この反応はアミノエチルピペラジンの塩化アルキルとの反応で示される。

【0042】



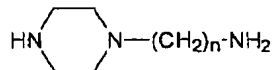
【化11】



【0043】生成物においてR<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> の少くとも1つはR、残りはRもしくはHである。還元的アルキル化反応での使用に適するアミノアルキルピペラジン出発物質は、式

【0044】

【化12】



【0045】の化合物を含む（nは2もしくは3）。特定の例はアミノエチルピペラジンおよびアミノプロピルピペラジンを含む。本発明に使用するのに適したアルキル基は、物質へ界面活性（すなわち水の表面張力を減少させる能力）を与えるのに十分な炭素数を有するべきであるが、表面張力を減少させる物質の能力が特定の用途に不十分であるという程度まで溶解度を減少させるには不十分な炭素数である。通常、炭素数の増加は界面活性剤の効率を増加させる（すなわち、界面活性剤は、表面張力の所定の減少を得るようには、ほとんど要求されない）が、高い表面創出速度で、表面張力を減少させる能力を低下させる。後者の効果は、増加した炭素数は水の溶解度もしくは物質の臨界ミセル濃度（CMC）を減少させ、したがって、新たに創出される表面への界面活性剤の拡散フラックスを減少させるという事実の結果である。アルキル化したアミノアルキルピペラジンを、0.001～約20g/全水性配合物100mL、好ましくは0.01～10g/100mL、そして最も好適には0.05～5g/100mLの溶解度限界もしくはCMC内で使用するのが望ましい。

【0046】モノアルキル化誘導体は5～14個の炭素原子、好ましくは6～8個の炭素原子を含むアルキル基で置換されるべきである。アルキル基は、最も好ましくはメチルイソブチルケトンおよびメチルイソアミルケトンの還元的アルキル化反応から得られる。なぜなら、これらの生成物は最も経済であるからである。しかしC5～C14のアルデヒドもしくはケトンからのアルキル基が適切である。切切なアルデヒドおよびケトンの特定の例は、2-ペンタノン、3-ペンタノン、ピバルデヒド、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、メチルtert-ブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、2-メチルヘキサノール、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2-エチルヘキサノール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シ

クロドデカノン、2-ドデカノン、1-ドデカノール、2-テトラデカノン、8-テトラデカノン、等を含む。アルキル基は直鎖もしくは分枝であってもよく、そして窒素への付着点は、内部もしくは末端炭素のいずれでもよい。選ばれる特定のカルボニル化合物は、特定の適用に要求される界面活性剤の特性に依存する。モノアルキル化した誘導体のアルキル基は、アルキル鎖上にある窒素、もしくは環状窒素のいずれに付着されていてもよい。環状および直鎖-アルキル化したアミノアルキルピペラジンの混合物の使用は、物質の合成および精製が簡素化されるので好適である。

【0047】ジアルキル化したアミノアルキルピペラジンについて、アルキル基は、同一でも違っていてもよいが、再度、界面活性を与えるのに十分な炭素を含むべきである。しかし、水の表面張力を減少する界面活性剤の能力が特定の用途に不十分である程度までに、界面活性剤の溶解度が減少するようにならなくてはならない。通常、合計約10～16のアルキル炭素を、集合体で、有するアルキル基を持つ、ジアルキル化したアミノアルキルピペラジンが好適である。アルキル置換体は、直鎖もしくは分枝であってもよく、窒素への付着点は、内部もしくは末端炭素のいずれでもよい。最も好適な誘導体は、アルキルが同一であるものである。なぜならこれらの物質の製造が最も簡単であるからである。適したR<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> の特定の例は、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、2-(4-メチルペンチル)、2-(5-メチルヘキシル)、n-オクチル、2-オクチル、3-オクチル、2-ドデシル、シクロドデシル、等を含む。

【0048】水にもとづく、有機化合物含有組成物の平衡および/または動的表面張力を減少させるのに有効な量のアミノアルキルピペラジン化合物が、添加される。このような有効量は、水性組成物100mLにつき0.001～20g、好ましくは0.01～10g/100mL、そして最も好ましくは0.05～5g/100mLであってもよい。水にもとづくフォトレジスト現像剤/エレクトロニクス洗浄組成物について、有効量は0.001～1g/100mL、好ましくは0.002～0.8g/100mL、そして最も好ましくは0.005～0.5g/100mLであってもよい。当然、最も有効な量は、アルキル化したアミノアルキルピペラジンの、特定の適用、および溶解度および/または臨界ミセル濃度に依存する。

【0049】アルキル化したアミノアルキルピペラジンは、水性組成物における使用に適する。組成物は、鉍石

もしくは顔料である無機化合物、または顔料、付加、縮合およびビニルモノマーのような重合性モノマー、オリゴマーレジン、重合体レジン、洗剤、苛性洗浄剤、テトラメチルアンモニウム水酸化物（TMAH）のような溶解剤、除去剤、殺かび剤、殺虫剤、植物成長調節剤である有機化合物を含む。

【0050】界面活性剤としてのジアルキル化したアミノアルキルピペラジンの使用は、半導体産業に使用されるフォトレジストの現像剤において特に有利である。このような現像剤およびその使用はこの分野で周知であり、詳細に説明することは必要でない。本発明により提供される改良は、予見され得なかったが、窒素原子に結合したアルキル基に5～14の炭素原子を含有するある

アルキル化したアミノアルキルピペラジン、または、窒素原子に結合した各アルキル基に5～8の炭素原子を含有するあるジアルキル化したアミノアルキルピペラジンのこれら現像剤組成物の使用、を含む。

【0051】本発明によるアルキル化したアミノアルキルピペラジンを含む、次の水にもとづく有機塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用およびフォトレジスト現像剤組成物において、このような組成物の他の記載された成分は、関連する分野の研究者に周知の材料である。本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤が添加されうる、典型的な水にもとづく保護もしくは装飾用有機塗料組成物は、次の成分の塗料組成物30～80wt%を水性媒体中に含む：

#### 水にもとづく有機塗料組成物

0～50wt%	顔料分散剤／粉碎レジン
0～80wt%	着色顔料／体質顔料／さび止め顔料／他の顔料
5～99.9wt%	水性／水分散性／水溶性レジン
0～30wt%	すべり添加剤／殺菌剤／処理助剤／泡消し剤
0～50wt%	集合（coalescing）もしくは他の溶媒
0.01～10wt%	界面活性剤／湿潤剤／流動および水平化剤
0.01～20wt%	アルキル化したアミノアルキルピペラジン

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤が添加されうる典型的な、水にもとづくインク組成物は、次の成分のインク組成物20～60wt%を水性媒体中に含む：

#### 水にもとづくインク組成物

1～50wt%	顔料
0～50wt%	顔料分散剤／粉碎レジン
0～50wt%	適切なレジン溶液ベヒクル中のクレー基剤
5～99.9wt%	水性／水分散性／水溶性レジン
0～30wt%	集合溶媒
0.01～10wt%	界面活性剤／湿潤剤
0.01～10wt%	処理助剤／脱泡剤／可溶化剤
0.01～20wt%	アルキル化したアミノアルキルピペラジン

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤が添加されうる典型的な、水にもとづく農業用組成物は、次の成分の農業用組成物0.01～80wt%を水性媒体中に含む。

【0052】

#### 水にもとづく農業用組成物

0.1～50wt%	殺虫剤、除草剤もしくは植物生長調節剤
0.01～10wt%	界面活性剤
0～5wt%	染料
0～20wt%	増粘剤／可溶化剤／共界面活性剤／ゲル阻害剤／泡消し剤
0～25wt%	凍結防止剤
0.01～50wt%	アルキル化したアミノアルキルピペラジン

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジンが添加されうる、典型的な水にもとづく貯蔵液組成物は、次の成分を含有する貯蔵液組成物30～70wt%を水性媒体中に含む。

【0053】

#### 水にもとづく貯蔵液

0.05～10wt%	フィルムを形成しうる、水溶性高分子
1～25wt%	2～12の炭素原子を有するアルコール、グリコールもしくはポリオール（水溶性もしくは水溶性

にされうる)

- 0.01~20wt% 水溶性有機酸、無機酸、もしくはその塩  
0.01~5wt% アルキル化したアミノアルキルピペラジン

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジンが添 成分を含有する接着剤組成物30~65wt%を水性媒  
加されうる、典型的な水にもとづく接着剤組成物は、次 体中に含む：

水にもとづく接着剤

- 50~95wt% 重合体レジン (SBR, VAE, アクリル)  
0~50wt% 粘着付与剤  
0~0.5wt% 泡消し剤  
0.5~2wt% アルキル化したアミノアルキルピペラジン

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジンが添 剤、もしくはエレクトロニクス洗浄剤、組成物は、次の  
加されうる、典型的な水にもとづくフォトレジスト現像 成分を含有する水性媒体を含む：

水にもとづくフォトレジスト現像剤組成物

- 0.1~3wt% テトラメチルアンモニウム水酸化物  
0~4wt% フェノール樹脂  
10~10,000ppm アルキル化したアミノアルキルピペラジン

簡単にいえば、集積回路の製造法は、シリコンウェハの  
ような適切な基板にフォトレジスト組成物の膜の使用を  
することを含み、ついで基板は、フォトレジスト膜に形  
成された設計パターンで、光活性の放射に露光する。フ  
ォトレジストがポジ型 (positive-working) もしくはネガ型 (negative-working) かに依存して、放射は次に適用される現像剤溶液  
におけるその溶解度を増大もしくは減少させる。したが  
って、ポジ型のフォトレジストにおいて、放射からマス  
キングされた領域は現像後に残り、一方露光された領域  
は溶解除去される。ネガ型のフォトレジストでは、その  
反対が生じる。本発明の界面活性剤は、どちらの型のフ  
ォトレジストのための現像剤にも使用されうる。現像剤  
の性格は、形成される回路の品質を決定するのに非常に  
重要であり、現像の精密な制御は必須である。現像剤に  
よりさらに良好な界面ぬれを得ることは、溶液の表面張  
力を減少させるために、配合物に界面活性剤を添加する  
のは一般的であった。しかし、この添加は、回路欠陥に  
導く泡を現像剤に生じさせる。この泡立ちの問題も、  
この分野で認識され、産業において、かなりの注意がそ  
の溶液に向けられた。

【0054】アルキル化したアミノアルキルピペラジンの  
使用が好適な、水性現像剤、もしくはエレクトロニク  
ス洗浄、溶液はテトラメチルアンモニウム水酸化物 (T  
MAH) の水性溶液である。これらの現像剤も、この分  
野で周知である。市販の現像剤は、通常、50~100  
0ppm (質量で) オーダーの、界面活性剤の低い水準を  
含む。界面活性剤の水準は、溶液の所望の表面張力を得  
るのに要求される水準を超えるべきでない。たとえば、  
約40~45dynes/cmの表面張力は、ノボラックにも  
とづくフォトレジスト樹脂のために適切であろう。脂肪  
族基を度々配合する先端的な樹脂は現像剤に、ぬれを高  
めるために低い表面張力を要求する。この発明の界面活

性剤の利点の1つは、適切な表面張力が他の湿潤剤で要  
求されるよりも低い水準で得られうることである。これ  
は、本質的に、マイクロ回路要素 (microcircuitry) の製造における泡立ちの問題を解決するほう  
への第1歩である。

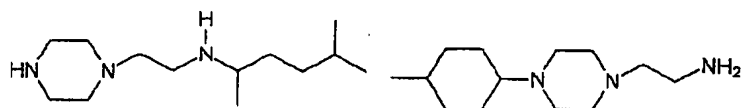
【0055】実施例1A

この実施例は、1-(2-アミノエチル)ピペラジン  
(AEP) およびメチルイソアミルケトン (MIAK)  
の還元的アルキル化生成物の製造方法を示す。AEP  
(1.0モル)、MIAK (1.1モル) および10%  
Pd/C (合計装入量の4wt%) が1Lステンレス鋼オー  
トクレーブに装入された。反応器は密閉され、窒素、つ  
いで水素で排気された。反応器の内容物は7bar (10  
0psig) H<sub>2</sub> で、90℃に加熱された。圧力は55bar  
(800psig) に増大し、そしてドームレギュレータに  
よる要求にもとづき1ガロン (3.79L) バラストか  
ら水素を導入することにより反応の間 (6時間) 維持さ  
れた。反応器の内容物はGC/FIDにより分析され、  
モノアルキル化AEP 77.9area%、およびジアルキ  
ル化AEP 19.2area%であることがわかった。モノ  
アルキル化生成物は142~145℃、4.0ミリbar  
(3Torr) での蒸留により単離された。ジアルキル化生  
成物は148~150℃、0.53ミリbar (0.4To  
rr) での蒸留により、精製された。

【0056】モノアルキル化誘導体 (AEP/MIAK  
1) は、ガスクロマトグラフィ/マススペクトロメトリ  
ー (gc-ms) ならびに <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C核磁気共鳴  
(NMR) 分光法により、下に示すように、鎖状および  
環状アルキル化物質の5:2:1混合物として同定され  
た。

【0057】

【化13】

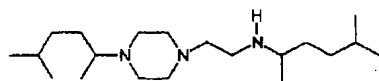


AEP/MIK1

【0058】ジアルキル化物質の構造は、同一の分析方法を用いて、下のように示された。

【0059】

【化14】



AEP/MIK2

【0060】実施例1B

この実施例は、AEPおよびメチルアミルケトン (MAK) の還元的アルキル化生成物の製造方法を示す。AEP (1.25モル)、メチルアミルケトン (1.37モル) および10%Pd/C (合計装入量の3wt%) が1Lステンレス鋼オートクレーブに装入された。反応器は密閉され、窒素、ついで水素で排気された。反応器の内容物は、7bar (100psig) H<sub>2</sub> 下で、80℃に加熱さ

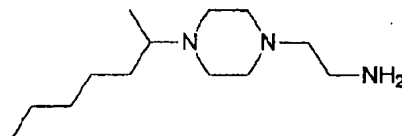
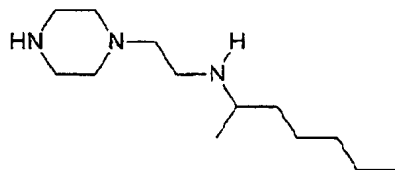
れた。圧力は55bar (800psig) に増大し、そしてドームレギュレータによる要求にもつぎ1ガロン

(3.79L) バラストから水素を導入することにより反応の間 (5時間) 維持された。反応器の水は真空で除去され、粗生成物は4インチ (10.2cm) Vigreuxカラムで蒸留され、155~160℃、および14mbar (11Torr) で、無色液体としてAEP/MAK 208.4gを得た。

【0061】生成物は、ガスクロマトグラフィー/マスペクトロメトリー (gc-ms) ならびに <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C核磁気共鳴 (NMR) 分光法により下に示すような2成分の混合物であることが確認された。<sup>13</sup>CNMRは、混合物が、6:1の比の鎖状:環状アルキル化物質からなることを示した。

【0062】

【化15】



AEP/MAK1

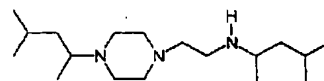
【0063】実施例2

この実施例は、AEPおよび2当量のメチルイソブチルケトン (MIBK) の還元的アルキル化反応生成物の製造方法を示す。AEP (0.8モル)、メチルイソブチルケトン (1.6モル) およびPd/C (合計装入量の4wt%) が1Lステンレス鋼オートクレーブに装入され、実施例1のように22時間反応された。反応器の内容物はGC/FIDで分析され、ジアルキル化AEP 97.9area%であることがわかった。生成物は152~154℃、2.7ミリbar (2Torr) での蒸留により精製された。

【0064】生成物の構造は、ガスクロマトグラフィー/マスペクトロメトリー (gc-ms) ならびに <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C核磁気共鳴 (NMR) 分光法により、下に示すような構造であることが確認された。

【0065】

【化16】

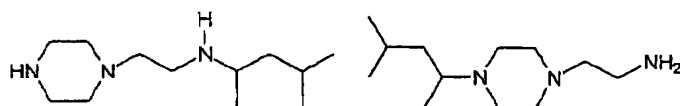


AEP/MIBK2

【0066】モノアルキル化誘導体が、1.1当量のMIBKが使用されるのを除いて、AEP/MIBKの製造と同様な方法を用いて製造された。生成物は、102~104℃、1.0Torrでの蒸留により精製された。生成物の構造は、ガスクロマトグラフィー/マスペクトロメトリー (gc-ms) ならびに <sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C核磁気共鳴 (NMR) 分光法により確認された。GCは、生成物が、鎖状および環状モノアルキル化物質の3.3:1混合物からなることを確認するために用いられた。

【0067】

【化17】



#### AEP/MIBK1

##### 【0068】実施例3

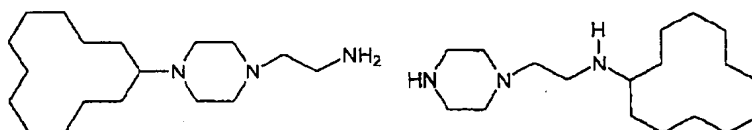
この実施例はAEPおよびシクロドデカノン（CDO）の還元的アルキル化反応生成物の製造を示す。AEP（0.4モル）、シクロドデカノン（0.42モル）、テトラヒドロフラン（100mL）および10%Pd/C（合計装入量の4wt%）が1Lステンレス鋼オートクレーブに装入された。反応器は密閉され、窒素ついで水素で排気された。反応器の内容物は、7bar（100psi） $H_2$ 下で、90℃に加熱された。圧力は55bar（800psig）に増大し、そしてドームレギュレータによる要求にもとづき1ガロン（3.79L）パラストから水素を導入することにより反応の間（24時間）維持された。反応器の内容物は周囲の温度に冷却され触媒は

ろ過により除去された。溶媒および水は真空中で除去され、粗生成物は4インチ（10.2cm）Vigreuxカラムで蒸留され、CDD前留分（forewt）8.8g、つづいて無色液体として180～182℃、0.20mbarでAEP/CDD52.1gを得た。

【0069】生成物は、ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー（gc-ms）ならびに $^1H$ および $^{13}C$ 核磁気共鳴（NMR）分光法により下に示すような2成分の混合物であることが確認された。 $^{13}C$  NMRは、混合物が12：1の比の鎖状：環状アルキル化物質からなることを示した。

##### 【0070】

##### 【化18】



【0071】次の実施例において、動的表面張力データが、0.1気泡/秒（b/s）～20b/sの気泡率で最大気泡圧法を用いて、種々の化合物の水性溶液について得られた。これらのデータは、平衡近傍（0.1b/s）から極端に高い表面創出率（20b/s）までの条件で界面活性剤の性能についての情報を提供する。実際上は、高気泡率は、平版印刷における高印刷速度、塗料被覆用途における高いスプレーもしくはローラー速

度、および農業用製品の高速使用速度に対応する。

##### 【0072】実施例4

動的表面張力データが、上述の方法を用いて、アミノエチルピペラジンと1当量メチルイソブチルケトン（AEP/MIBK1）の還元的アルキル化反応生成物について得られた。データは表1に示される。

##### 【0073】

##### 【表1】

表 1

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dyne/cm) - AEP/MIBK1				
	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
1.0	47.0	48.3	49.7	50.2	49.8
2.0	42.2	43.0	43.9	44.7	44.7
5.0	34.1	37.4	38.1	39.6	39.6

【0074】これらのデータは、AEP/MIBK1が、ならびにアミノエチルピペラジンおよび1当量メチルアミルケトン（AEP/MAK1）の還元的アルキル化生成物の蒸留水溶液が調製され、それらの動的表面張力特性が上述の方法を用いて測定された。データは、AEP/MIAK1およびAEP/MAK1それぞれについて表2Aおよび2Bに示される。

【0075】実施例5

アミノエチルピペラジンおよび1当量メチルイソアミル

##### 【0076】

##### 【表2】

表 2 A

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dyne/cm) - AEP/MIK1				
	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.1	48.2	54.8	57.5	58.2	58.3
0.5	34.8	37.8	41.6	44.4	45.2
1.0	31.0	33.0	35.9	38.2	38.8
2.0	28.2	28.4	31.3	33.3	34.1

表 2 B

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dyne/cm) - AEP/MAK1				
	0.1 b/s	1 b/s	8 b/s	15 b/s	20 b/s
0.1	54.2	56.2	58.3	58.5	58.6
0.5	39.0	44.0	45.4	46.3	48.4
1.0	31.2	31.0	37.3	40.4	40.6
2.0	27.8	28.3	31.8	35.2	35.3

【0077】これらの結果は、AEP/MIK1の1.0wt%溶液について、0.1b/sにおける表面張力は31.0dyne/cmであり、その表面張力は20b/sで38.8dyne/cmに増加するにすぎないことを示す。2wt%レベルの使用において、0.1b/sで測定された表面張力は28.2dyne/cmに低下し、20b/sでさえ35dyne/cm未満のままであった。AEP/MAK1の1.0wt%溶液については、0.1b/sにおける表面張力は31.2dyne/cmであり、表面張力は20b/sで40.6dyne/cmに増加したにすぎない。2wt%レベルの使用において、0.1b/sで測定された表面張力は27.8dyne/cmに低下し、20b/sでさえ36dyne/cm未満のままであった。このように急激な使用条件下で極端に低い表面張力を保持する本発明界面

活性剤の能力は、特に基体が低エネルギー表面を有するときに、高速塗料およびインキ処理において有用である。このような高表面創出速度での著しい性能は水性塗料、インクおよび農業用配合物に関して高速の印刷もしくは使用速度を可能にすることにより優れた生産性を与える。

#### 【0078】実施例6

アミノピペラジンおよび1当量シクロデカノン(AEP/CDD1)の還元的アルキル化反応生成物の蒸留水溶液が調製され、その動的表面張力特性が上述の方法を用いて測定された。データは表3に示される。

#### 【0079】

#### 【表3】

表 3

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dyne/cm) - AEP/CDD1				
	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.05	39.2	41.1	46.0	50.5	50.7
0.1	34.9	38.2	39.7	42.9	43.5

【0080】データ、AEP/CDD1は実施例4および5の界面活性剤よりも効率的であること、すなわち同等の性能が比較的低い使用レベルで得られることを示す。このように、効率的な性能が、かなり低い使用レベルでさえも、水性配合物中で得られる。

#### 実施例7

アミノピペラジンおよび2当量メチルイソブチルケトン(AEP/MIBK2)の還元的アルキル化反応生成物の蒸留水溶液が調製され、その動的表面張力特性が上述の方法を用いて測定された。データは表4に示される。

#### 【0081】

#### 【表4】

表 4

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dynes/cm) - AEP/MIBK2				
	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.01	49.6	53.6	61.7	66.4	69.9
0.05	38.7	38.7	42.3	46.0	46.7
0.1	35.2	35.8	37.2	39.1	40.1
0.2	33.3	33.8	35.2	36.8	37.4

【0082】これらのデータは、ジアルキル化した物質AEP/MIBK2は、対応する実施例4のモルアルキ

ル化したAEP/MIBK1よりもはるかに効率的であることを示す。

# 実施例 8

アミノピペラジンおよび2当量メチルイソアミルケトン (AEP/MI AK 2) の還元的アルキル化反応生成物の蒸留水溶液が調製され、その動的表面張力特性が上述

の方法を用いて測定された。データは表 5 に示される。

【0083】

【表 5】

表 5

濃度 (wt%)	動的表面張力 (dynes/cm) - AEP/MI AK 2				
	0.1 b/s	1 b/s	5 b/s	15 b/s	20 b/s
0.01	39.8	47.5	61.3	69.8	70.1
0.1	34.3	39.4	51.6	58.4	51.7
0.2	33.5	38.5	49.6	60.6	39.8

【0084】再び、AEP/MI AK 2 は、水性生成物において動的表面張力を減少させる良好な能力を示す。

# 実施例 9

本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤の 0.1 wt% 溶液の気泡特性が、ASTMD 1173-53 にもとづく方法を用いて試験された。この試験において、界面活性剤の 0.1 wt% 溶液が高架の気泡ピペットから同一の溶液を含む気泡受け器に添加された。気泡高さが添加完了時（「初期気泡高さ」）に測定され、空気-液体界面で気泡が消散するのに要する時間（「気泡 0 までの時間」）が記録された。この試験は、種々の界面活性剤溶液の気泡特性間を比較するものである。通常、塗料、インクおよび農業用配合物においては、気泡は取扱いを複雑にし、塗装および印刷欠陥を引きおこし、農業用資材の不十分な使用をもたらすので、望ましくない。データは表 6 に示される。

【0085】

【表 6】

表 6

気泡試験データ		
化合物	初期気泡 高さ (cm)	気泡 0 までの 時間 (秒)
AEP/MI BK 1	2.7	12
AEP/MI AK 1	2.0	3
AEP/MI BK 2	1.7	2
AEP/MI AK 2	1.0	3

【0086】表 6 のデータは、本発明の化合物は、気泡をほとんど形成せず、そして気泡はすぐに消散することを示す。

# 実施例 10

商業的に入手しうるフォトレジスト (OCG 82520 CS, Olin Corporation) が、膜厚約 1  $\mu$ m で 4 インチのシリコンウェハに被覆するのに使用された。このレジストは現像剤溶液にもっと溶解するように意図されており、0.131M TMAH とともに使用された。フォトレジストは、透過レベルを変動するくさび形に分かれた石英プレート上の環状領域からなる

可変透過フィルター (Wilmington, MA の Opto-Line Associates から) により 365nm (水銀 i ー線) を中心とする UV 放射にさらされた。ついでレジストの異なる領域が、開口の下にウェハを置き、シャッターを操作することにより種々の強度レベルで UV 放射にさらされた。表 7 は、AEP/MAK 1 (0.1 wt% ; 1000 ppm) で表面張力 44.1 dyne/cm に配合された 0.131M TMAH 水性溶液に、さらされたレジストを溶解するためのデータを示す。データは、この非常に鋭敏なフォトレジスト配合でさえも、著しい選択性を示す。

【0087】

【表 7】

表 7

AEP/MAK 1	
用量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	標準化 膜厚さ
3.5	0.99
5.3	0.98
8.8	0.97
12.3	0.92
15.8	0.83
19.3	0.74
24.5	0.61
31.5	0.40
40.4	0.21
50.8	0.10
63.1	0.01

【0088】実施例 11

気泡試験は、界面活性剤として AEP/MAK 1、および界面活性剤を含む市販現像剤溶液を配合された TMAH 現像剤溶液においてなされた。データは気泡発生装置を用いて捕集され、それにより窒素ガスはフリットを通過し 50 mL/分で溶液 100 mL を泡立たせた。受領したまま使用された市販現像剤溶液を除けば、AEP/MAK 1 を含む溶液は、表面張力を約 43 dyne/cm に低下させるのに十分な界面活性剤とともに水中に 2.4 wt% TMAH を含んでいた。結果は表 8 に示される。

【0089】

【表 8】

表 8 -- 気泡容積 (mL)

時間 (分)	AEP/MAK1	OCG 934 3:2 <sup>a</sup>	MF-702 <sup>b</sup>	MF-319 <sup>b</sup>
0	0	0	0	0
1	12.4	15.6	39.5	51.1
2	12.4	17.2	72.6	81.4
3	12.4	24.2	107.4	135.3
4	12.4	22.9	156.4	176.8
5	12.4	22.3	172.8	237.8
6	12.4	22.0	236.2	275.1
7	12.4	25.8	287.0	321.3
8	12.4	25.8	307.6	372.6
9	12.4	25.5	326.9	416.7
10	12.4	26.2	301.3	460.6
11	12.4	26.5	340.2	502.0
12	12.4	26.9	404.8	544.9
13	12.4	26.9	438.6	594.7
14	12.4	26.9	488.6	647.5
15	12.4	27.3	514.9	681.1

<sup>a</sup> Olin (現在Arch Chemical) の市販現像剤溶液

<sup>b</sup> Microposit (登録商標、Shipley社) で上市されている市販現像

#### 剤溶液

【0090】表8の上記データは、界面活性剤としてAEP/MAK1を含むTMAH現像剤溶液は、他の型の界面活性剤を含む市販現像剤溶液よりもかなり少ない気泡を生じさせた。C5～C8アルキル基を含むアルキル化したアミノアルキルピペラジンが、TMAH現像剤溶液における表面張力および泡立ち特性の両方を減少させるこれらの材料の能力を増大させるが、フォトレジスト現像剤用途のための良好なコントラストを維持するということとは非常に驚くべきことである。所望の表面張力低

下に要するアルキル化アミノアルキルピペラジンの含量を低下させるのに、これらの目的は達成される。

#### 【0091】実施例12

表9は、Ross-Miles法を用いて得られた0.262N TMAH溶液中でAEP/MAK1湿潤剤と関連して低い気泡を示す追加データを表わす。

#### 【0092】

#### 【表9】

表 9

ポリアミン	濃度 (ppm)	R-M 初期気泡 (0までの時間)
AEP/MAK1	3000	2.0 cm (3 s)

【0093】比較すると、長い線状側鎖を有する (long linear side-chain) 誘導体であるN-ドデシルジエチレントリアミン (DETA/DDA1) は、わずか40 ppm の濃度で、初期気泡高さ8.3 cmを示したが、5分間ほとんど完全に安定であり、気泡はなお7.5 cmの高さであった。平衡および動的条件の両方の下で表面張力を減少させる水生系における界面活性剤の能力は、水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用配合物ならびにフォトレジスト現像用およびエレクトロニクス洗浄用組成物の実施に、きわめて重要である。低い平衡表面張力は、使用の後に優れた特性の進展をもたらす。低い動的表面張力は、動的条件下での使用で、高められたぬれおよび拡がりをもたらす、そして、もっと効率的な配合使用およびもっと少ない欠陥をもたらす。水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液、ならびに農業用、フォトレジスト現像剤用およびエレクトロニクス洗浄用組成物において、気泡の生成は、取扱いを複雑にし、欠陥をもたらす、もしくは非効率的な使用を生じさせるので望ましくないのが通常である。本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤は、実質的に気泡を生じさせないのに、水性配合物において、平衡および動的表面張力を低下させる著しい能力を示す。気泡制御はフォトレジスト現像剤/エレクトロニクス洗浄剤組成物において特に重要な属性である。本発明は、フォトレジスト現像での使用について良好なコントラストを維持するのにこれらの属性を与える。したがってこれらの物質は水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用配合物ならびにフォトレジスト現像用およびエレクトロニクス洗浄用配合物において有用であると期待される。

【0094】本発明は水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用組成物およびフォトレジスト現像用/エレクトロニクス洗浄用組成物において、気泡の生成は、取扱いを複雑にし、欠陥をもたらす、もしくは非効率的な使用を生じさせるので望ましくないのが通常である。本発明のアルキル化したアミノアルキルピペラジン界面活性剤は、実質的に気泡を生じさせないのに、水性配合物において、平衡および動的表面張力を低下させる著しい能力を示す。気泡制御はフォトレジスト現像剤/エレクトロニクス洗浄剤組成物において特に重要な属性である。本発明は、フォトレジスト現像での使用について良好なコントラストを維持するのにこれらの属性を与える。したがってこれらの物質は水性の塗料、インク、接着剤、貯蔵液、農業用配合物ならびにフォトレジスト現像用およびエレクトロニクス洗浄用配合物において有用であると期待される。



クトロニクス洗浄用組成物において、平衡および動的表

面張力を低下させるのに好適な組成物を提供する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード' (参考)

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30

5 6 9 E

(72) 発明者 ケビン ロドニー ラッシラ  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18062,  
マクンギー, ペリウィンクル ドライブ  
7320

(72) 発明者 リチャード バン コート カー  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104,  
アレントウン, サウス トウエンティーシ  
ックス ストリート 416

(72) 発明者 クリステン エレイン ミニチ  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104,  
アレントウン, カレッジ ドライブ 529

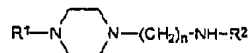
【外国語明細書】

1. Title of the Invention

Alkylated Aminoalkylpiperazine Surfactants and their  
Use in Photoresist Developers

2. Claims

1. In an aqueous photoresist developer composition containing a surfactant, the improvement which comprises employing as the surfactant an alkylated aminoalkyl-piperazine compound of the structure



where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and n is 2 or 3.

2. The developer composition of Claim 1 in which one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H.

3. The developer composition of Claim 1 in which one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C6-C8 alkyl and the other is H.

4. The developer composition of Claim 1 in which both  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups.

5. The developer composition of Claim 1 in which n is 2.

6. The developer composition of Claim 3 in which n is 2.

7. The developer composition of Claim 1 in which the alkylated aminoalkylpiperazine is the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and

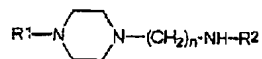
methylisobutylketone, the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylisobutylketone, the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and methylamylketone, the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylamylketone, the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and methylisoamylketone or the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylisoamylketone.

8. The developer composition of Claim 1 which contains tetramethylammonium hydroxide.

9. The developer composition of Claim 3 which contains tetramethylammonium hydroxide.

10. The developer composition of Claim 7 which contains tetramethylammonium hydroxide.

11. In a process for developing a photoresist after exposure to radiation by applying to the photoresist surface a developer solution containing a surface tension lowering amount of a surfactant, the improvement which comprises using as the surfactant an alkylated aminoalkylpiperazine compound having structure



where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and n is 2 or 3.

12. The process of Claim 11 in which one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H.
13. The process of Claim 11 in which one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C6-C8 alkyl and the other is H.
14. The process of Claim 11 in which both  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups.
15. The process of Claim 11 in which n is 2.
16. The process of Claim 13 in which n is 2.
17. The process of Claim 11 in which the alkylated aminoalkylpiperazine is the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and methylisobutylketone, the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylisobutylketone, the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and methylamylketone, the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylamylketone, the monoalkylation product of aminoethylpiperazine and methylisoamylketone or the dialkylation product of aminoethylpiperazine and methylisoamylketone.
18. The process of Claim 11 which contains tetramethylammonium hydroxide.
19. The process of Claim 13 which contains tetramethylammonium hydroxide.

20. The process of Claim 17 which contains tetramethylammonium hydroxide.

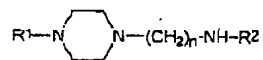
21. An aqueous electronics cleaning composition comprising in water the following components

0.1 to 3 wt% tetramethylammonium hydroxide,

0 to 4 wt% phenolic compound; and

10 to 10,000 ppm alkyl aminoalkylpiperazine,

the alkyl aminoalkylpiperazine compound having the structure



where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group, preferably C6-C8 alkyl, and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and  $n$  is 2 or 3.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to the use of alkylated aminoalkylpiperazines to reduce the surface tension in water-based systems and in particular as a wetting agent in aqueous photoresist developer and electronics cleaning compositions.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

The ability to reduce the surface tension of water is of great importance in waterborne coatings, inks, adhesives, and agricultural formulations because decreased surface tension translates to enhanced substrate wetting in actual formulations. Surface tension reduction in water-based systems is generally achieved through the addition of surfactants. Performance attributes resulting from the addition of surfactants include enhanced surface coverage, fewer defects, and more uniform distribution. Equilibrium surface tension performance is important when the system is at rest. However, the ability to reduce surface tension under dynamic conditions is of great importance in applications where high surface creation rates are utilized. Such applications include spraying, rolling and brushing of coatings or spraying of agricultural formulations, or high

speed gravure or ink-jet printing. Dynamic surface tension is a fundamental quantity which provides a measure of the ability of a surfactant to reduce surface tension and provide wetting under such high speed application conditions.

Traditional nonionic surfactants such as alkylphenol or alcohol ethoxylates, and ethylene oxide (EO)/propylene oxide (PO) copolymers have excellent equilibrium surface tension performance but are generally characterized as having poor dynamic surface tension reduction. In contrast, certain anionic surfactants such as sodium dialkyl sulfosuccinates can provide good dynamic results, but these are very foamy and impart water sensitivity to the finished coating. The problem of foaming is particularly troublesome in aqueous photoresist developers used in semiconductor fabrication.

The demands of semiconductor manufacture have required the use of high performance surfactants and wetting agents in photoresist developer formulations. As line features shrink to smaller sizes and photoresist substrate materials become more aliphatic in nature (i.e. having lower surface energy), aqueous developer solutions are being formulated with surface tension reducing agents. Another requirement for these developers is that they have a low tendency to foam. This is accentuated by the movement toward larger wafer sizes. Low foam formation is particularly important when using spray-puddle techniques because microbubble entrainment during spreading of the solution over the photoresist surface can lead to defects. Surfactants that have been used in the past to increase wetting of the photoresist typically lead to higher foam formation. For the most part the industry has focused on the effect of surfactant on photoresist performance, such as contrast, critical dimension, and feature sharpness. Although the cleaning ability of underlying substrates is enhanced by typical surfactants, foam formation still remains a problem.



There is a need for a family of surfactants which provide good equilibrium and dynamic surface tension properties, are low-foaming, are liquids at room temperature to facilitate handling, are stable under basic conditions and would be widely accepted in waterborne coating, ink, adhesive, fountain solution, agricultural and electronics cleaning formulations.

The importance of reducing equilibrium and dynamic surface tension in applications such as coatings, inks, adhesives, fountain solutions, agricultural formulations and electronics cleaning compositions, e.g., aqueous developer solutions for making semiconductor devices, is well-appreciated in the art.

Low dynamic surface tension is of great importance in the application of waterborne coatings. In an article, Schwartz, J. "*The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings*", *Journal of Coatings Technology*, September 1992, there is a discussion of surface tension properties in waterborne coatings and a discussion of dynamic surface tension in such coatings. Equilibrium and dynamic surface tension were evaluated for several surface active agents. It is pointed out that low dynamic surface tension is an important factor in achieving superior film formation in waterborne coatings. Dynamic coating application methods require surfactants with low dynamic surface tensions in order to prevent defects such as retraction, craters, and foam.

Efficient application of agricultural products is also highly dependent on the dynamic surface tension properties of the formulation. In an article, Wirth, W.; Storp, S.; Jacobsen, W. "*Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions*"; *Pestic. Sci.* 1991, 33; 411-420, the relationship between the dynamic surface tension of agricultural formulations and the ability of these formulations to be retained on a leaf was studied. These workers observed a good correlation between retention values and

dynamic surface tension, with more effective retention of formulations exhibiting low dynamic surface tension.

Low dynamic surface tension is also important in high-speed printing as discussed in the article "Using Surfactants to Formulate VOC Compliant Waterbased Inks", Medina, S. W.; Sutovich, M. N. *Am. Ink Maker* 1994, 72 (2), 32-38. In this article, it is stated that equilibrium surface tensions (ESTs) are pertinent only to ink systems at rest. EST values, however, are not good indicators of performance in the dynamic, high speed printing environment under which the ink is used. Dynamic surface tension is a more appropriate property. This dynamic measurement is an indicator of the ability of the surfactant to migrate to a newly created ink/substrate interface to provide wetting during high speed printing.

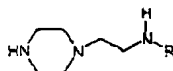
Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) is the chemical of choice in aqueous alkaline solutions for developing photoresists according to *Micro lithography, Science and Technology*, edited by J. R. Sheats and B. W. Smith, Marcel Dekker, Inc., 1998, pp 551-553. Surfactants are added to the aqueous TMAH solutions to reduce development time and scumming and to improve surface wetting.

US 5,098,475 discloses water-based ink compositions comprising water, a pigment, a nonionic surfactant and a solubilizing agent for the nonionic surfactant. Dynamic surface tension in ink compositions for publication gravure printing must be reduced to a level of about 25 to 40 dynes/cm to assure that printability problems will not be encountered.

US 5,662,762 discloses an aqueous jet ink of water, dissolved dyes and a tertiary amine having two polyethoxylate substituents and that low dynamic surface tension is important in ink jet printing.

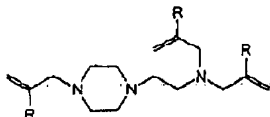
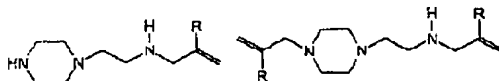
Although many monalkylated aminoethylpiperazine derivatives have been reported, it has not been recognized these materials possess surface active properties.

US 3,007,929 discloses compounds of the form

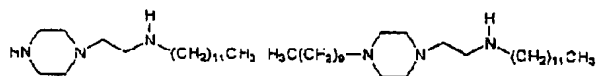


where R is a C8 to C16 linear alkyl group. Aqueous solutions of the C12 and C14 derivatives were effective sterilizing and disinfecting agents for food containers and kitchen utensils.

Zagudulin and Baimetov [*J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1991, 61, 889-894; *Zh. Obshch. Khim.* 1991, 61, 978-985] report the alkylation of aminoethylpiperazine with ethyl chloride, allyl and methallyl chlorides, and chloropropenes. Depending on reaction conditions and the amount of alkylating agent used, mono-, di-, or tri-allyl and -methallyl derivatives can be formed:

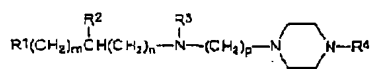


2



Alkylated aminoethylpiperazine compounds are said in this article to be important as catalysts in the synthesis of polyurethanes, polyamines, and epoxy resins. They are also said to be useful as selective solvents and as auxiliary agents in the textile industry.

JP 01 38,080 discloses a class of compounds of the structure



where

R' can be C3-C8 linear or branched aliphatic,

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> can be C3-C11 linear or branched aliphatic,

one of  $R^2$  or  $R^3$  must be H or C1-C2,

**R<sup>4</sup> is H or C1-C12 linear or branched alkyl.**

$m$  and  $n$  are each an integer from 0 to 3 with  $m + n \leq 3$ .

$p$  is an integer from 2-13.

Specifically shown is 1-[3-[4-methyl-1-(3-methylbutyl)pentylamino]propyl]piperazine.

These compounds are disclosed as central nervous system agents and insecticides.

[ ]

There are few references describing low foam surfactants in developer compositions. JP 10-319856 discloses that commercially available ethylene oxide (EO)/propylene oxide (PO) block polymers give good wetting and low foam.

JP 03-062034 discloses polyoxyalkylene dimethyl polysiloxanes as good surfactants with low foam in developer formulations. Polysiloxanes are known to rearrange or decompose under conditions of high pH.

Although there are a few references to the use of amines in photoresist developer compositions, they are not related to the use of surface active agents. US 5 252 436 discloses the use of relatively high levels of amine additives (3-30 wt%), and US 5 039 595 uses amine additives at levels of 5-60 wt%. Both of these disclosures appear to be using the amines to alter the bulk solvent properties of the developer solution.

US 4 997 748 discloses cyclic nitrogen compounds at levels of 0.1 to 10 wt% to decrease scum formation and enhance image sharpness during photoresist development. Among the cyclic nitrogen compounds taught is the cyclic urea 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone. Since the nitrogen compounds are not amphiphilic, it is not likely that they will lower surface tensions at low concentrations, and their utility appears to be based on properties other than surface tension reduction. 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone is well known as a very good solvent and not as a surface-active material.

US 4 828 965 discloses the use of lower alkanolamines (1-4 carbons) in combination with alcohols at concentrations of 0.40-5 wt%.

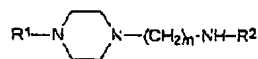
US 4 741 989 discloses the use of small amounts of amines to modify the reaction chemistry of the quinonediazide photoactive compounds in photoresists, but only small chain amines are used and no surface active amines are cited.

US 4 828 023 discloses water soluble amines as the alkali source for developer solutions. Because the preferred pH range is above 12.5, the use of organic amines would necessarily be at high concentrations.

JP 61-179651 discloses the use of amine-containing developer solutions with surface tensions of between 25 and 50 dyne/cm. These surface tensions are achieved by the use of relatively large amounts of non-surface-active amines (3-5 wt%) in combination with tetramethylammonium hydroxide as the base.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

This invention provides water-based compositions containing an organic or inorganic compound, particularly aqueous organic coating, ink, adhesive, fountain solution, agricultural and photoresist developing/electronics cleaning compositions, having reduced equilibrium and dynamic surface tension by incorporation of an effective amount of an alkylated aminoalkylpiperazine compound of the following structure:



where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group, preferably C6-C8 alkyl, and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and  $n$  is 2 or 3. It is desirable that an aqueous solution of the alkylated aminoalkylpiperazine demonstrates a dynamic surface tension of less than 45 dynes/cm at a concentration of  $\leq 5$  wt% in water at 23 °C and 1 bubble/second according to the maximum-bubble pressure method. This maximum-bubble-pressure method of measuring surface tension is described in *Langmuir* 1986, 2, 428-432, which is incorporated by reference.

By "water-based", "aqueous" or "aqueous medium" we mean, for purposes of this invention, a solvent or liquid dispersing medium which comprises at least 90 wt%, preferably at least 95 wt%, water. Obviously, and most preferably, an all water medium is also included. Also for purposes of the present invention, the terms "photoresist developing" and "electronics cleaning" are interchangeable.

Also provided is a method for lowering the equilibrium and dynamic surface tension of aqueous compositions by the incorporation of these alkylated aminoalkyl-piperazine compounds.

Also provided is a method for applying a coating of a water-based inorganic or organic compound-containing composition to a surface to partially or fully coat the surface with the water-based composition, the composition containing an effective amount of an alkylated aminoalkylpiperazine compound of the above structure for reducing the dynamic surface tension of the water-based composition, and allowing the water to evaporate.

There is also provided a method for developing a photoresist after exposure to radiation by applying to the photoresist surface a water-based developer composition containing an effective amount of an alkylated aminoalkylpiperazine compound of the above structure for reducing the dynamic surface tension of the developer composition.

There are significant advantages associated with the use of these alkylated aminoalkylpiperazines in water-based organic coatings, inks, adhesives, fountain solutions, agricultural compositions and electronic cleaning compositions and these advantages include:

- an ability to formulate water-borne coatings, inks, fountain solutions and agricultural compositions which may be applied to a variety of substrates

with excellent wetting of substrate surfaces including contaminated and low energy surfaces;

- an ability to provide a reduction in coating or printing defects such as orange peel and flow/leveling deficiencies;
- an ability to produce water-borne coatings and inks which have low volatile organic content, thus making these surfactants environmentally favorable;
- an ability to formulate coating and ink compositions capable of high speed application; and
- an ability to formulate compositions which retain excellent dynamic surface tension properties under strongly basic, high temperature environments.
- an ability to formulate low surface tension aqueous electronics cleaning and processing solutions, including photoresist developer solutions, for the semiconductor manufacturing industry with good wetting and extremely low foam.

Because of their excellent surfactant properties and the ability to control foam, these materials are likely to find use in many applications in which reduction in dynamic and equilibrium surface tension and low foam are important. Applications in which low

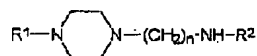


foam is important include various wet-processing textile operations, such as dyeing of fibers, fiber souring, and kier boiling, where low-foaming properties would be particularly advantageous; they may also have applicability in soaps, water-based perfumes, shampoos, and various detergents where their marked ability to lower surface tension while simultaneously producing substantially no foam would be highly desirable.

The use of these materials in aqueous photoresist developer formulations is of particular importance because of their ability to provide all the advantages of surface tension lowering plus outstanding performance in reducing the formation of foam, even under extreme conditions, and doing so while maintaining good contrast for photoresist developing applications. Other applications in the electronics industry using aqueous processing media would also benefit from good dynamic wetting and low foam.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention relates to the use of compounds of the formula

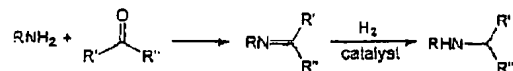


where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and  $n$  is 2 or 3, for the reduction of equilibrium and dynamic surface tension in water-based compositions containing an organic compound, particularly coating, ink, adhesive, agricultural and electronics processing compositions containing organic compounds such as polymeric resins, organic bases, herbicides, fungicides, insecticides or plant growth modifying agents. It is desirable that an aqueous solution of the alkylated aminoalkylpiperazine demonstrates a dynamic

surface tension of less than 45 dynes/cm at a concentration of  $\leq 5$  wt% in water at 23°C and 1 bubble/second according to the maximum-bubble-pressure method. The maximum-bubble-pressure method of measuring surface tension is described in *Langmuir* 1986, 2, 428-432, which is incorporated by reference.

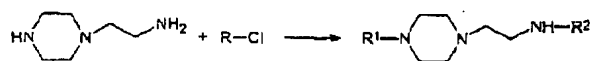
In one aspect of the invention the alkylated aminoalkylpiperazines of the above formula display excellent ability to reduce equilibrium and dynamic surface tension while producing substantially no foam.

These materials can be prepared by reductive alkylation of the parent aminoalkylpiperazines with aldehydes and ketones using well-established procedures. The essential aspects of the preparation are the reaction of an aldehyde or ketone with the aminoalkylpiperazine to make an imine or enamine intermediate which then reacts with hydrogen in the presence of a suitable hydrogenation catalyst to form the corresponding saturated derivative:



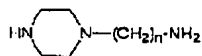
The imine or enamine derivative may be preformed or may be prepared *in situ*.

The reductive alkylation procedure is the method of choice for the production of these materials, but the products may also be prepared by reaction of an aminoalkyl piperazine with an alkyl halide. This reaction is illustrated for the reaction of aminoethylpiperazine with an alkyl chloride:



where in the product, at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is R, and the other is either R or H.

Aminoalkylpiperazines starting materials which are suitable for use in the reductive alkylation reaction include compounds of the form



where n is 2 or 3. Specific examples include aminoethyl piperazine and aminopropyl piperazine.

Alkyl groups which are suitable for use in this invention should have sufficient carbon number to confer surface activity (*i.e.* an ability to reduce the surface tension of water) to the material but not enough carbon to decrease the solubility to the extent that the ability of the material to reduce surface tension is insufficient for a particular application. In general, an increase in the carbon number increases the efficiency of the surfactant (*i.e.* less surfactant is required to obtain a given decrease in surface tension) but decreases its ability to reduce surface tension at high surface creation rates. The latter effect is a result of the fact that increased carbon number decreases the water solubility or critical micelle concentration (CMC) of the material, and consequently, diminishes the diffusive flux of surfactant to newly-created surface. Generally, in the practice of this invention, it is desirable to use alkylated aminoalkylpiperazines with a

solubility limit or CMC from 0.001 to about 20 g/100 mL of the total aqueous formulation, preferably from 0.01 to 10 g/100 mL, and most preferably from 0.05 to 5 g/100 mL.

Monoalkylated derivatives should be substituted with alkyl groups containing five to 14 carbon atoms, preferably six to eight carbon atoms. Alkyl groups are most preferably derived from reductive alkylation reactions of methyl isobutyl ketone and methyl isoamyl ketone because these products would be the most economical, but alkyl groups derived from C5 to C14 aldehydes or ketones are suitable. Specific examples of suitable aldehydes and ketones include 2-pentanone, 3-pentanone, pivaldehyde, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl isoamyl ketone, 2-hexanone, 3-hexanone, methyl *tert*-butyl ketone, ethyl isopropyl ketone, 2-methylhexanal, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 2-octanone, 3-octanone, 4-octanone, 2-ethylhexanal, cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, cyclooctanone, cyclodecanone, cyclododecanone, 2-dodecanone, 1-dodecanal, 2-tetradecanone, 8-tetradecanone, and so on. The alkyl groups may be linear or branched, and the point of attachment to nitrogen may be on either an internal or terminal carbon. The specific carbonyl compound chosen will depend on the surfactant properties required for a particular application. The alkyl groups for the monoalkylated derivatives may be attached to either the nitrogen present on the alkyl chain, or to the ring nitrogen. The use of mixtures of ring- and chain-alkylated aminoalkyl piperazines is preferred since then the synthesis and purification of the materials is simplified.

For dialkylated aminoalkyl piperazines, the alkyl groups may be the same or different, but should again contain sufficient carbon to confer surface activity, but not so much carbon that the solubility of the surfactant decreases to the extent that the ability of the surfactant to reduce the surface tension of water is insufficient for a particular application. In general, dialkylated aminoalkyl piperazines possessing alkyl groups with,

in aggregate, a total of about 10 to 16 alkyl carbons are preferred. The alkyl substituents may be linear or branched, and the point of attachment to the nitrogen may be on either an internal or terminal carbon. The most preferred derivatives are those in which the alkyl groups are the same, because manufacture of these materials will be the most straightforward. Specific examples of suitable  $R_1$  and  $R_2$  include *n*-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, isopentyl, *n*-hexyl, 2-hexyl, 3-hexyl, cyclohexyl, 2-(4-methylpentyl), 2-(5-methylhexyl), *n*-octyl, 2-octyl, 3-octyl, 2-dodecyl, cyclododecyl, and so on.

An amount of the aminoalkylpiperazine compound that is effective to reduce the equilibrium and/or dynamic surface tension of the water-based, organic compound-containing composition is added. Such effective amount may range from 0.001 to 20 g/100 mL, preferably 0.01 to 10 g/100 mL, and most preferably 0.05 to 5 g/100 mL of the aqueous composition. For water-based photoresist developer/electronics cleaning compositions effective amounts may range from 0.001 to 1 g/100 mL, preferably 0.002 to 0.8 g/100 mL, and most preferably 0.005 to 0.5 g/100 mL. Naturally, the most effective amount will depend on the particular application and the solubility and/or critical micelle concentration of the alkylated aminoalkyl piperazine.

The alkylated aminoalkylpiperazines are suitable for use in an aqueous composition comprising in water an inorganic compound which is a mineral ore or a pigment or an organic compound which is a pigment, a polymerizable monomer, such as addition, condensation and vinyl monomers, an oligomeric resin, a polymeric resin, a detergent, a caustic cleaning agent, a dissolution agent such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a herbicide, a fungicide, an insecticide, or a plant growth modifying agent.

The use of the dialkylated aminoalkyl piperazine as a surfactant is particularly advantageous in the developers for photoresists that are employed in the semiconductor

industry. Such developers and their use are well known in the art and do not need to be described in detail. The improvement provided by this invention, which could not have been foreseen, involves the use in these developer formulations of certain alkylated aminoalkyl piperazine containing 5 to 14 carbon atoms in the alkyl group on the nitrogen atom and certain dialkylated aminoalkyl piperazine containing 5 to 8 carbon atoms in each alkyl group on the nitrogen atoms.

In the following water-based organic coating, ink, adhesive, fountain solution, agricultural and photoresist developer compositions containing an alkylated aminoalkylpiperazine according to the invention, the other listed components of such compositions are those materials well known to the workers in the relevant art.

A typical water-based protective or decorative organic coating composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise in an aqueous medium 30 to 80 wt% of a coating composition of the following components:

Water-Based Organic Coating Composition	
0 to 50 wt%	Pigment Dispersant/Grind Resin
0 to 80 wt%	Coloring Pigments/Extender Pigments/Anti-Corrosive Pigments/Other Pigment Types
5 to 99.9 wt%	Water-Borne/Water-Dispersible/Water-Soluble Resins
0 to 30 wt%	Slip Additives/Antimicrobials/Processing Aids/Defoamers
0 to 50 wt%	Coalescing or Other Solvents
0.01 to 10 wt%	Surfactant/Wetting Agent/Flow and Leveling Agents
0.01 to 20 wt%	Alkylated Aminoalkylpiperazine

A typical water-based ink composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise in an aqueous medium 20 to 80 wt% of an ink composition of the following components:

Water-Based Ink Composition	
1 to 50 wt%	Pigment
0 to 50 wt%	Pigment Dispersant/Grind Resin
0 to 50 wt%	Clay base in appropriate resin solution vehicle
5 to 99.9 wt%	Water-Borne/Water-Dispersible/Water-Soluble Resins
0 to 30 wt%	Coalescing Solvents
0.01 to 10 wt%	Surfactant/Wetting Agent
0.01 to 10 wt%	Processing Aids/Defoamers/Stabilizing Agents
0.01 to 20 wt%	Alkylated Aminoalkylpiperazine

A typical water-based agricultural composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise in an aqueous medium 0.01 to 30 wt% of an agricultural composition of the following components:

Water-Based Agricultural Composition	
0.1 to 50 wt%	Pesticide, Insecticide, Herbicide or Plant Growth Modifying Agent
0.01 to 10 wt%	Surfactant
0 to 5 wt%	Dyes
0 to 20 wt%	Thickeners/Stabilizers/Co-surfactants/Gel Inhibitors/Defoamers
0 to 25 wt%	Antifreeze
0.01 to 50 wt%	Alkylated Aminoalkylpiperazine

A typical water-based fountain solution composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise in an aqueous medium 30 to 70 wt% of a fountain solution composition containing the following components:

Water-Based Fountain Solution	
0.05 to 10 wt%	Film formable, water soluble macromolecule
1 to 25 wt%	Alcohol, glycol, or polyol with 2-12 carbon atoms, water soluble or can be made to be water soluble
0.01 to 20 wt%	Water soluble organic acid, inorganic acid, or a salt thereof
0.01 to 5 wt%	Alkylated Aminoalkylpiperazine

A typical water-based adhesive composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise in an aqueous medium 30 to 65 wt% of an adhesive composition containing the following components:

Water-Based Adhesive	
50 to 95 wt%	Polymeric Resin (SBR, VAE, Acrylic)
0 to 50 wt%	Tackifier
0 to 0.5 wt%	Defoamer
0.5 to 2 wt%	Alkylated Aminoalkylpiperazine

A typical water-based photoresist developer, or electronic cleaning, composition to which the alkylated aminoalkylpiperazine surfactants of the invention may be added would comprise an aqueous medium containing the following components:

Water-Based Photoresist Developer Composition	
0.1 to 3 wt%	Tetramethylammonium Hydroxide
0 to 4 wt%	Phenolic Resin
10 to 10,000 ppm	Alkylated Aminoalkylpiperazine

Briefly, the process for manufacture of integrated circuits involves the application of a film of photoresist composition to a suitable substrate, such as a silicon wafer, which is then exposed to actinic radiation in a design pattern that is imposed upon the photoresist film. Depending upon whether the photoresist is positive or negative-



3

working, the radiation either increases or decreases its solubility in a subsequently applied developer solution. Consequently, in a positive-working photoresist, the areas masked from the radiation remain after development while the exposed areas are dissolved away. In the negative-working photoresist the opposite occurs. The surfactant of this invention can be used in developers for either type of photoresist. The character of the developer is very important in determining the quality of the circuits formed and precise control of developing is essential. To achieve better surface wetting by the developer it has been common to add surfactant to the formulation in order to reduce surface tension of the solution. This addition, however, can cause the developer to foam which leads to circuit defects. This foaming problem is also recognized in the art and considerable attention in the industry has been directed toward its solution.

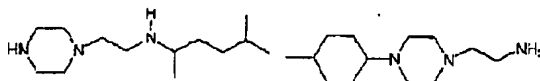
The aqueous developer, or electronics cleaning, solutions in which use of the alkylated aminoalkyl piperazine is preferred are the aqueous solutions of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). These developers are also well known in the art. Commercial developers usually contain low levels of surfactant on the order of 50 to 1000 ppm by weight. Surfactant level should not exceed that required to achieve the desired surface tension of the solution. For example, surface tensions of about 40 to 45 dynes/cm would be appropriate for novolac-based photoresist resins. Advanced resins that often incorporate aliphatic groups might require a developer with lower surface tension to enhance wetting. One of the advantages of the surfactants of this invention is that suitable surface tensions can be obtained at lower levels than is required by other wetting agents. This in itself is a step toward solving the foaming problem in the manufacture of microcircuitry.

#### Example 1A

This example illustrates the procedure for the preparation of the reductive alkylation product of 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP) and methyl isobutyl ketone (MIAK).

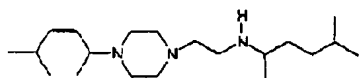
AEP (1.0 mole), MIAK (1.1 mole) and 10% Pd/C (4 wt% of total charge) were charged to a one liter stainless steel autoclave. The reactor was sealed and purged with nitrogen then hydrogen. The contents of the reactor were heated to 90°C under 7 bar (100 psig) H<sub>2</sub>. The pressure was increased to 55 bar (800 psig) and maintained throughout the reaction (6 hours) by the admission of hydrogen from a 1 gallon (3.79 L) ballast on demand by a dome regulator. The reactor contents were analyzed by GC/FID and found to be 77.9 area% monoalkylated and 19.2 area% dialkylated AEP. The monoalkylated product was isolated by distillation at 142-145°C, 4.0 millibar (3 Torr). The dialkylated product was purified by distillation at 148-150°C, 0.53 millibar (0.4 Torr).

The monoalkylated derivative (AEP/MIAK1) was identified by gas chromatography/mass spectrometry (gc-ms) and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy as a 5:2:1 mixture of the chain and ring alkylated materials shown below.



AEP/MIAK1

The structure of the dialkylated material, was shown to be that below using the same analytical techniques:



AEP/MIAK2

#### Example 1B

This example illustrates the preparation of the reductive alkylation product of AEP and methyl amyl ketone (MAK).

AEP (1.25 mole), methyl amyl ketone (1.37 mole) and 10% Pd/C (3 wt% of total charge) were charged to a one liter stainless steel autoclave. The reactor was sealed and purged with nitrogen then hydrogen. The contents of the reactor were heated to 80°C under 7 bar (100 psig) H<sub>2</sub>. The pressure was increased to 55 bar (800 psig) and maintained throughout the reaction (5 hours) by the admission of hydrogen from a 1 gallon (3.79 L) ballast on demand by a dome regulator. The water of reaction was removed *in vacuo* and the crude product distilled through a 4 inch (10.2 cm) Vigreux column to give 208.4 g of AEP/MAK1 at 155-160°C and 14 mbar (11 torr) as a colorless liquid.

The product was confirmed to be a mixture of the two components shown below by gas chromatography/mass spectrometry (gc-ms) and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. <sup>13</sup>C NMR showed that the mixture was composed of a 6:1 ratio of chain:ring alkylated material.



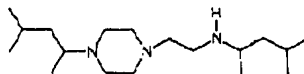
AEP/MAK1

### Example 2

This example illustrates the procedure for the preparation of the reductive alkylation product of AEP and 2 equivalents of methyl isobutyl ketone (MIBK).

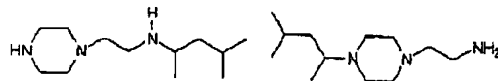
AEP (0.8 mole), methyl isobutyl ketone (1.6 mole) and 5% Pd/C (4 wt% of total charge) were charged to a one liter stainless steel autoclave and reacted as in Example 1 for 22 hours. The reactor contents were analyzed by GC/FID and found to be 97.9 area% dialkylated AEP. The product was purified by distillation at 152-154°C, 2.7 millibar (2 Torr).

The structure of the product was confirmed to be that shown below by gas chromatography/mass spectrometry (gc-ms) and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.



AEP/MIBK2

The monoalkylated derivative was prepared using a procedure similar to that used for AEP/MIBK2, except that only 1.1 equivalents of MIBK was used. The product was purified by distillation at 102-104°C, 1.0 torr. The structure of the product was confirmed by gas chromatography/mass spectrometry (gc-ms) and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. GC was used to establish that the product was comprised of a 3.3:1 mixture of chain and ring monoalkylated material.



AEP/MIBK1

### Example 3

This example illustrates the preparation of the reductive alkylation product of AEP and cyclododecanone (CDD).

AEP (0.4 mole), cyclododecanone (0.42 mole), tetrahydrofuran (100 mL) and 10% Pd/C (4 wt% of total charge) were charged to a one liter stainless steel autoclave. The reactor was sealed and purged with nitrogen then hydrogen. The contents of the reactor were heated to 90°C under 7 bar (100 psig) H<sub>2</sub>. The pressure was increased to 55 bar (800 psig) and maintained throughout the reaction (24 hours) by the admission of hydrogen from a 1 gallon (3.79 L) ballast on demand by a dome regulator. The reactor contents were cooled to ambient temperature and the catalyst removed by filtration. The solvent and water were removed *in vacuo* and the crude product distilled through a 4" (10.2 cm) Vigreux column to give a forecut of 8.8 g of CDD followed by 52.1 g of AEP/CDD1 at 180-182°C and 0.20 mbar as a colorless liquid.

The product was confirmed to be a mixture of the two compounds shown below by gas chromatography/mass spectrometry (gc-ms) and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. <sup>13</sup>C NMR showed that the mixture was composed of a 12:1 ratio of chain:ring alkylated material.



### Example 4

29

Table 1

Concentration (wt%)	Dynamic Surface Tension (dyne/cm) -- AEP/MIBK1				
	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
1.0	47.0	48.3	49.7	50.2	49.8
2.0	42.2	43.0	43.9	44.7	44.7
5.0	34.1	37.4	38.1	38.6	38.6

These data show that AEP/MIBK1 effectively reduced the surface tension of water, and that surface tensions below 40 dyne/cm could be achieved at a use level of 5 wt%. The performance under conditions of high surface creation rate was particularly good, as illustrated by the data obtained at 20 b/s. Such a marked ability to lower the surface tension of water under a variety of conditions is certainly of utility in water borne coatings, inks, adhesives, and agricultural formulations.

#### Example 5

Solutions in distilled water of the reductive alkylation product of aminoethylpiperazine with one equivalent of methyl isoamyl ketone (AEP/MIK1) and aminoethylpiperazine with one equivalent of methyl amyl ketone (AEP/MAK1) were prepared and their dynamic surface tension properties were measured using the procedure described above. The data are set forth Tables 2A and 2B for AEP/MIK1 and AEP/MAK1, respectively.

Table 2A

Dynamic Surface Tension (dyne/cm) - AEP/MAK1					
Concentration (wt%)	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.1	48.2	54.6	57.5	58.2	58.3
0.5	34.8	37.8	41.6	44.4	45.2
1.0	31.0	33.0	35.9	38.2	38.8
2.0	28.2	28.4	31.3	33.3	34.1

Table 2B

Dynamic Surface Tension (dyne/cm) - AEP/MAK1					
Concentration (wt%)	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.1	54.2	56.2	58.3	58.5	58.6
0.5	35.0	44.0	45.4	46.3	46.4
1.0	31.2	31.0	37.3	40.4	40.8
2.0	27.8	28.3	31.8	35.2	35.3

These results show that for a 1.0 wt% solution of AEP/MAK1, the surface tension at 0.1 b/s was 31.0 dyne/cm and that the surface tension increased only to 38.8 dyne/cm at 20 b/s. At a use level of 2 wt%, the surface tension measured at 0.1 b/s dropped to 28.2 dyne/cm and remained under 35 dyne/cm even at 20 b/s. For a 1.0 wt% solution of AEP/MAK1, the surface tension at 0.1 b/s was 31.2 dyne/cm and that the surface tension increased only to 40.8 dyne/cm at 20 b/s. At a use level of 2 wt%, the surface tension measured at 0.1 b/s dropped to 27.8 dyne/cm and remained under 35 dyne/cm even at 20 b/s. The ability of the surfactants of this invention to maintain this extremely low surface tension under such rapid application conditions would be of use in high speed coating and ink processes, particularly when the substrate possesses a low energy surface. The outstanding performance at these high surface creation rates will provide superior productivity by enabling high printing speeds or application rates for water-based coating, ink, and agricultural formulations.



#### Example 6

Solutions in distilled water of the reductive alkylation product of aminoethylpiperazine with one equivalent of cyclododecanone (AEP/CDD1) were prepared and their dynamic surface tension properties were measured using the procedure described above. The data are set forth Table 3.

Table 3

Dynamic Surface Tension (dyne/cm) - AEP/CDD1					
Concentration (wt%)	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.06	39.2	41.1	46.0	50.5	50.7
0.1	34.9	36.2	39.7	42.9	43.5

The data show that AEP/CDD1 is more efficient than the surfactants of Examples 4 and 5, i.e. equivalent performance can be achieved at a lower use level. Thus, effective performance can be achieved in aqueous formulations, even at relatively low use levels.

#### Example 7

Solutions in distilled water of the reductive alkylation product of aminoethylpiperazine with two equivalents of methyl isobutyl ketone (AEP/MIBK2) were prepared and their dynamic surface tension properties were measured using the procedure described above. The data are set forth Table 4.

Table 4

Dynamic Surface Tension (dynes/cm) - AEP/MIBK2					
Concentration (wt%)	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.01	49.6	53.6	61.7	68.4	69.9
0.05	38.7	39.7	42.3	46.0	46.7
0.1	35.2	35.8	37.2	39.1	40.1
0.2	33.3	33.8	35.2	35.8	37.4

These data illustrate that the dialkylated material AEP/MIBK2 was much more efficient than the corresponding monoalkylated product AEP/MIBK1 of Example 4.

#### Example 8

Solutions in distilled water of the reductive alkylation product of aminoethylpiperazine with two equivalents of methyl isocyanyl ketone (AEP/MIK2) were prepared and their dynamic surface tension properties were measured using the procedure described above. The data are set forth Table 5.

Table 5

Dynamic Surface Tension (dynes/cm) - AEP/MIK2					
Concentration (wt%)	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	15 b/s	20 b/s
0.01	39.8	47.5	61.3	89.8	70.1
0.1	34.3	39.4	51.6	68.4	51.7
0.2	33.5	38.5	49.6	50.8	39.8

Again, AEP/MIK2 exhibited a good ability to reduce dynamic surface tension in aqueous compositions.

#### Example 9

The foaming properties of 0.1 wt% solutions of the alkylated aminoalkyl-piperazine surfactants of this invention were examined using a procedure based upon ASTM D 1173 - 53. In this test, a 0.1 wt% solution of the surfactant is added from an elevated foam pipette to a foam receiver containing the same solution. The foam height is measured at the completion of the addition ("Initial Foam Height") and the time required for the foam to dissipate at the air-liquid interface ("Time to 0 Foam") is recorded. This test provides a comparison between the foaming characteristics of various surfactant solutions. In general, in coatings, inks, and agricultural formulations, foam is undesirable because it complicates handling and can lead to coating and print defects, and to inefficient application of agricultural materials. The data are presented in Table 6.

Table 6

Foam Test Data		
<u>Compound</u>	<u>Initial Foam Height (cm)</u>	<u>Time to 0 Foam (sec)</u>
AEP/MIBK1	2.7	12
AEP/MIK1	2.0	3
AEP/MIBK2	1.7	2
AEP/MIK2	1.0	3

The data in Table 6 show that the compounds of this invention form little foam and that which forms dissipates quickly.

#### Example 10

A commercially available photoresist (OCG 825 20 cS, Olin Corporation) was used to coat a 4 inch silicon wafer with a film thickness of approximately 1 micron. This resist is designed to be much more soluble in developer solutions and was used with 0.131M TMAH. The photoresist was exposed to UV radiation centered at 365 nm (mercury i-line) through a variable transmission filter (from Opto-Line Associates, Wilmington MA), which consisted of a circular area on a quartz plate broken up into wedges of varying transmission levels. Different areas of the resist were then exposed to the UV radiation at various levels of intensity by positioning the wafer under an aperture opening and operating a shutter. Table 7 shows data for the dissolution of exposed resist with a 0.131 M TMAH aqueous solution formulated with AEP/MAK1 (0.1 wt%; 1000 ppm) to a surface tension of 44.1 dynes/cm. The data show outstanding selectivity, even with this highly sensitive photoresist formulation.

Table 7

AEP/MAK1	
Dose (mJ/cm <sup>2</sup> )	Normalized Film Thickness
3.6	0.99
5.3	0.98
8.8	0.97
12.3	0.92
15.8	0.83
19.3	0.74
24.5	0.61
31.5	0.40
40.4	0.21
50.8	0.10
63.1	0.01

## Example 11

Foam tests were made in TMAH developer solutions formulated with AEP/MAK1 as a surfactant and with three commercial developer solutions containing surfactants. Data were collected utilizing a foam generating apparatus whereby nitrogen gas was passed through a frit and bubbled through 100 mL of the solutions at 50 mL/min. Except for the commercial developer solutions which were used as received, the AEP/MAK1-containing solution contained 2.4 wt% TMAH in water with enough surfactant to lower surface tension to about 43 dyne/cm. The results are given in Table 8.

Table 8 -- Foam Volume (mL)

Time (min)	AEP/MAK1	OCG 934 3:2 <sup>a</sup>	MF-732 <sup>b</sup>	MF-319 <sup>b</sup>
0	0	0	0	0
1	12.4	15.8	39.5	51.1
2	12.4	17.2	72.5	91.4
3	12.4	24.2	107.4	135.3
4	12.4	22.9	156.4	176.8
5	12.4	22.3	172.8	237.8
6	12.4	22.0	236.2	275.1
7	12.4	25.8	287.0	321.3
8	12.4	25.8	307.6	372.6
9	12.4	25.5	326.9	416.7
10	12.4	26.2	301.3	460.8
11	12.4	26.5	340.2	502.0
12	12.4	26.9	404.8	544.9
13	12.4	26.9	438.6	534.7
14	12.4	26.9	488.6	647.5
15	12.4	27.3	514.9	681.1

<sup>a</sup> Commercial developer solution from Olin (now Arch Chemical)

<sup>b</sup> Commercial developer marketed under the Microposit<sup>®</sup> trademark by Shipley

The above data in Table 8 show that TMAH developer solution containing the AEP/MAK1 as the surfactant developed considerably less foam than the commercial developer solutions containing other types of surfactant. It is quite surprising that alkylated aminoalkylpiperazines containing C6-C8 alkyl groups increase the ability of these materials to reduce both surface tension and foaming tendency in TMAH developer solutions while maintaining good contrast for photoresist developing applications. These goals are achieved while lowering the level of alkylated aminoalkylpiperazine required for a desired surface tension reduction.

#### Example 12

Table 9 presents additional data indicating the low foam associated with the AEP/MAK1 wetting agent in a 0.252N TMAH solution obtained using the Ross-Miles technique.

Table 9

Polyamine	Conc (ppm)	R-M Foam Initial (t to 0)
AEP/MAK1	3000	2.0 cm (3 s)

By comparison, N-dodecyl diethylenetriamine (DETA/DDA1), a derivative with a long linear side-chain, at a concentration of only 40 ppm showed an initial foam height of 6.3 cm which was almost completely stable for five minutes at which time the foam was still 7.5 cm in height.

The ability of a surfactant in aqueous systems to reduce surface tension under both equilibrium and dynamic conditions is of great importance in the performance of waterbased coatings, inks, adhesives, fountain solutions, agricultural formulations and photoresist developing and electronics cleaning compositions. Low equilibrium surface tension allows the development of excellent properties subsequent to application. Low dynamic surface tension results in enhanced wetting and spreading under the dynamic conditions of application, resulting in more efficient use of the formulations and fewer defects. In waterborne coating, ink, adhesive, fountain solution, agricultural and photoresist developing and electronics cleaning compositions, the formation of foam is generally undesirable because it complicates handling and can cause defects or result in inefficient application. The alkylated aminocalkylpiperazine surfactants of this invention display an outstanding ability to provide equilibrium and dynamic surface tension reduction in aqueous formulations while producing substantially no foam. Foam control

is a particularly important attribute in photoresist developer/electronics cleaning compositions. The present invention affords these attributes while maintaining good contrast for photoresist developing application. These materials would therefore be expected to be useful in aqueous coatings, inks, adhesives, fountain solutions, agricultural formulations and photoresist developing and electronics cleaning formulations.

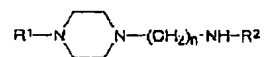
#### STATEMENT OF INDUSTRIAL APPLICATION

The invention provides compositions suitable for reducing the equilibrium and dynamic surface tension in water-based coating, ink, adhesive, fountain solution, agricultural compositions and photoresist developing/electronics cleaning compositions.



## 1. Abstract

This invention provides water-based compositions, particularly coating, ink, fountain solution, adhesive, agricultural and photoresist developing/electronics cleaning compositions, manifesting reduced equilibrium and dynamic surface tension by the incorporation of a surface tension reducing amount of certain alkylated aminoalkylpiperazine compounds of the structure



where one of  $R^1$  and  $R^2$  is a C5-C14 alkyl or cycloalkyl group and the other is H, or both of  $R^1$  and  $R^2$  are C5 to C8 alkyl groups, and  $n$  is 2 or 3.

## 2. Representative Drawing

None